

**MODELLUNTERSUCHUNGEN ZUR ELEKTROKATALYSE
BEI DER PHOTOGRAPHISCHEN ENTWICKLUNG**

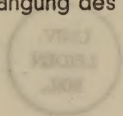
von
Hans Jürgen Raithel
aus
Bamberg

MODELLUNTERSUCHUNGEN ZUR ELEKTROKATALYSE BEI DER PHOTOGRAPHISCHEN ENTWICKLUNG

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Hans Jürgen Raithel

aus

Bamberg

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 20. 2. 1975

Vorsitzender der kommissarischen
Promotionskommission

Prof. Dr. H. Behrens

Erstberichterstatte:

Prof. Dr. W. Jaenicke

Zweitberichterstatte:

Prof. Dr. H. Göhr

MEINEN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 1971 bis Dezember 1974 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg bei Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke durchgeführt.

Ihm möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des Themas danken. Seine wertvollen Anregungen und sein förderndes Interesse haben entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. G. Platz für die Ableitung der in Kap. P dargestellten Beziehungen, für die Erstellung verschiedener Rechenprogramme und viele wertvolle Diskussionen.

Herrn Dr. U. Nickel danke ich für die Hilfe bei der Durchführung kinetischer Messungen an der Strömungsapparatur.

Herrn Dr. M. Březina vom J. Heyrovský Institut für Polarographie in Prag (CSSR) bin ich für einige mündliche und schriftliche Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Zusammenfassung

1

I. Einleitung

A. Literaturübersicht und Problemstellung

1. Begriff und Definitionen der Superadditivität (SA)	4
2. Literaturübersicht	7
3. Bisherige elektrochemische Modellexperimente zur SA und Problemstellung.	16

II. Elektrochemische Meßmethoden

B. Grundlagen der angewendeten elektrochemischen Meßverfahren und ihre Aussagemöglichkeiten.

1. Polarographie (DME)	19
2. Rotierende Scheibenelektrode (RDE)	22
3. Dreieckspannungsmethode	26

III. Die einzelnen Entwicklerkomponenten und ihre Redoxreaktionen.

C. Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ vom pH-Wert. Messungen an der DME und der RDE

1. Theorie	29
2. Messungen	30
3. Zur Frage der Bedeutung von Redoxgleichgewichten für die Superadditivität	33

D. Strom-Spannungskurven der verwendeten photographischen Entwicklersubstanzen an verschiedenen Elektrodenmaterialien. (Platin / Gold / Silber / Quecksilber / Graphit)

1. Theoretisches	37
2. Messungen und Ergebnisse der Rechnerauswertung	44

E. Oxidationsverhalten von Na_2SO_3 an Gold und Platin

1. Anodisches Verhalten der Meßelektroden im Leer-elektrolyten (0.1n Na_2CO_3 , pH 11.3)	55
--	----

2. Besonderheiten der anodischen Sulfitoxidation	57
F. Messungen der Semichinonbildungsgeschwindigkeitskonstanten an der rotierenden Scheibe	
1. Theorie	65
2. Messungen	
a) Phenidon	67
b) Hydrochinon	71
G. Adsorptionsprozesse	
1. Nachweismöglichkeit der Phenidonadsorption	75
a) Prinzipielles	
b) SO_3^{2-} + Phe an Au und Pt	75
2. SO_3^{2-} + $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$	79
<u>IV. Untersuchungen an Gemischen</u>	
Elektrochemische Arbeitshypothese der Superadditivität	80
H. Sulfitfreie Lösungen	81
1. H_2Q / Phe	82
2. $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ / Phe	84
J. Reaktionskinetische Untersuchungen am System $\text{H}_2\text{Q} + \text{SO}_3^{2-}$	
1. Messung der Sulfonierungsgeschwindigkeit von Chinon mit einer Strömungsapparatur (homogene Phase)	
a) Experimentelles	85
b) Messungen	86
2. Elektrochemische Bildung von $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ aus H_2Q und SO_3^{2-} an Pt	89
a) Berechnung von k aus dem an einer rotierenden Scheibe gemessenen Grenzstrom	90
b) Gleichzeitige Bestimmung der elektrochemischen Kinetik und der Homogenkinetik aus den Strom-Spannungskurven an der rotierenden Scheibe	96
3. Einfluß des Sulfits auf die H_2Q -Oxidation an Gold und Silber	101
K. System $\text{H}_2\text{Q}/\text{Phe}/\text{SO}_3^{2-}$ an Gold	109
L. System $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}/\text{Phe}/\text{SO}_3^{2-}$ an Gold	113
M. Messungen an der Strömungsapparatur zur Reduktion des Phenidonradikals.	115

V. Aufbau und Test der elektrochemischen Meßapparatur

N. Aufbau

- | | |
|-----------------------------|-----|
| 1. Elektrode | 117 |
| 2. Meßzelle | 119 |
| 3. Elektrische Meßanordnung | 121 |

O. Test der rotierenden Anordnung

- | | |
|---|-----|
| 1. Elektrodenvorbehandlung und Herstellung der Versuchslösungen | |
| a) Elektrodenvorbehandlung | 123 |
| b) Herstellung der Versuchslösungen | 125 |
| 2. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der verwendeten Substanzen, ihre Temperaturabhängigkeit und Berechnung von Diffusionsschichtdicken und Reynolds'schen Zahlen. | 124 |

VI. Mathematischer Teil (von G. Platz)

P. Mathematische Herleitungen der in Kap. D und J verwendeten Gleichungen für die Strom-Spannungskurven an der rotierenden Scheibe

- | | |
|--|-----|
| 1. Theorie der Semichinongleichgewichtskonstante | 131 |
| 2. Theorie des irreversiblen ECE - Mechanismus | 135 |

Literaturverzeichnis	139
----------------------	-----

Anhang

Schaltplan der elektronischen Meßapparatur

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden kinetische Untersuchungen zum elektrokatalytischen Mechanismus der Superadditivität (SA) beim photographischen Entwicklungsprozess - definitionsgemäß eine überproportionale Erhöhung der Meßgröße (Entwicklungsgeschwindigkeit, Schwärzung) in Mehrkomponentenentwicklern - durchgeführt.

In die Messungen wurde das gesamte System Hydrochinon (H_2Q)/1-Phenyl-3-pyrazolidon (Phenidon, Phe)/Sulfit einbezogen.

Heterogene Teilschritte wie Elektrodenprozesse, Adsorption und homogene Reaktionen wie Dismutationen, Sulfonierung, die während des Entwicklungsvorgangs nebeneinander ablaufen, wurden mit Hilfe elektrochemischer Methoden (rotierende Scheibe, Polarographie, Dreieckspannungsmethode) und zusätzlich an einer Strömungsapparatur quantitativ untersucht. Faßt man die Arbeitselektrode als photographischen Entwicklungskeim auf, so läßt sich der gesamte heterogenkatalytische Reaktionsablauf der SA dem anodischen Teil der in alkalischen Entwicklerlösungen erhaltenen Strom-Spannungskurven entnehmen.

Aus den Strom-Spannungskurven der Einzelsubstanzen H_2Q , Phe und Hydrochinonmonosulfonsäure (H_2QSO_3H) wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- die Lage der Standardpotentiale im pH-Bereich von 4 - 13 und der Normalpotentiale (pH = 0)
- die Bedeutung der Redoxgleichgewichte für die SA
- die Abhängigkeit der Reversibilität von pH-Wert und Elektrodenmaterial (Pt, Au, Ag, Hg, Graphit)
- elektrodenkinetische Parameter (Durchtrittsfaktor α , heterogene Geschwindigkeitskonstante k_0)
- Dismutationsgeschwindigkeitskonstanten für H_2Q und Phe (Meßmethode: rotierende Scheibe)
- Semichinongleichgewichtskonstanten für H_2Q und H_2QSO_3H (Meßmethoden: rotierende Scheibe, Polarographie)

Die Strom-Spannungskurven der Oxidation von Sulfit an Pt und Au ergaben Hinweise für die Adsorption des Depolarisators und seiner Oxidationsprodukte an der Elektrodenoberfläche und zeigten den hemmenden Einfluß der gleichzeitig gebildeten Metalloxide auf die Sulfitoxidation.

Durch den Einfluß von Phe und $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ auf die Strom-Spannungskurve der Sulfitoxidation konnte die Adsorption dieser beiden Substanzen, bzw. ihrer Oxidationsprodukte an der Elektrodenoberfläche indirekt bestimmt werden. Dabei ergab sich an Goldoberflächen eine starke Adsorption von Phe bzw. Phe-Radikal, eine schwache von $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$. An Pt konnte mit beiden Substanzen keine Adsorption festgestellt werden.

In Gemischen von Hydrochinon oder Hydrochinonmonosulfonsäure mit Phenidon hingen die Resultate stark von dem Gehalt der Lösung an Sulfit ab. In sulfitfreien Lösungen ergab sich SA mit Phenidon nur in den pH-Bereichen, in denen die Entwickleroxidation irreversibel verlief, d.h. bei Hydrochinon nur für pH-Werte < 10 , bei Hydrochinonmonosulfonsäure auch für pH-Werte > 10 .

In Gegenwart von Sulfit bildet sich bei der Oxidation von H_2Q Hydrochinonmonosulfonsäure. Die Kinetik dieser Reaktion wurde elektrochemisch an der Platinelektrode und außerdem in homogener Phase an einer Strömungsapparatur untersucht. Die mit beiden Meßverfahren gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten liegen so nahe beieinander, daß bei der Sulfonierung Oberflächeneffekte ausgeschlossen werden können. Hydrochinondisulfonsäure bildet sich so langsam, daß sie im Gesamtelektrodenprozess keine Rolle spielt. Zugaben kleiner Mengen Phe beeinflussen die Kinetik an der Platinelektrode nicht.

Während die Strom-Spannungskurve der Hydrochinonoxidation in sulfithaltigen Lösungen am Pt nur eine Stufe besitzt, zeigt sie an Au- und Ag-Elektroden zwei Stufen, von denen nur die erste reversibel ist. Die Abnahme der ersten Stufe mit wachsender Sulfitkonzentration wurde als Passivierung der Elektrodenoberfläche durch SO_3^{2-} -Adsorption gedeutet.

Kleine Mengen Phenidon verdrängen das Sulfit von der Elektrodenoberfläche. Die H_2Q -Oxidation erfolgt dann nahezu reversibel in einer Stufe, deren Höhe durch die gemeinsame Oxidation von H_2Q und $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ gegeben ist. Das adsorbierte Phe-Radikal wird von H_2Q bzw. $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ mit hoher Geschwindigkeit laufend reduziert und wirkt so als Katalysator für die Elektrooxidation beider Substanzen. Dieses Ergebnis wurde durch direkte Messungen am System $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}/\text{Phe}/\text{SO}_3^{2-}$ bestätigt.

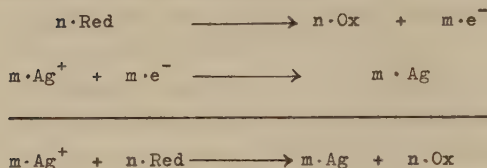
Messungen zur Regenerationsgeschwindigkeit des Phe-Radikals durch H_2Q und $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ an der Strömungsapparatur ergaben im alkalischen Bereich Geschwindigkeitskonstanten von $> 10^7 \text{ l/Molsec}$.

I. Einleitung

A. Übersicht über die bisher vorliegende Literatur und Problemstellung.

1. Begriff und Definitionen der Superadditivität (SA).

Beim photographischen Entwicklungsprozess handelt es sich um einen Redoxvorgang, der folgendermaßen zu formulieren ist:



Dabei bedeuten Red die reduzierende Entwicklersubstanz und Ox ihr Oxidationsprodukt. n und m sind stöchiometrische Faktoren. Dieser Redoxvorgang wird durch den während der Entwicklung wachsenden Keim des latenten Bildes katalysiert, sodaß es sich insgesamt um einen autokatalytischen Vorgang handelt. Trotz dieses einfachen Bruttovorgangs sind jedoch die Primärvorgänge am Silberhalogenidkristall hinsichtlich der Entstehung der Silberkeime im latenten Bild, sowie ihre Bedeutung während der Entwicklung noch keineswegs vollständig geklärt. Auch die Oxidation der Entwicklersubstanz und die meist daran anschließenden Folgeprozesse der primären Oxidationsprodukte sind nur teilweise bekannt. So herrscht z.B. keine Übereinstimmung darüber, welcher Reaktionsschritt beim Übergang der Entwicklersubstanz (Red) zum Oxidationsprodukt (Ox) geschwindigkeitsbestimmend ist. Selbst für die Zahl m/n sind für eine Reihe von Redoxsystemen noch keine sicheren Werte bekannt. Besonders kompliziert sind die Verhältnisse bei den heute in der photographischen Praxis allgemein verwendeten Mehrkomponentenentwicklern, die neben den eigentlichen Entwicklersubstanzen eine Reihe von Zusätzen, z.B. Antioxidantien enthalten und häufig

"superadditive" Eigenschaften zeigen /1,2/.

Ein Gemisch von zwei Entwicklersubstanzen arbeitet dann superadditiv, wenn der Wert einer Meßgröße (z.B. Entwicklungsgeschwindigkeit, Schwärzung bei bestimmter Belichtung nach bestimmter Entwicklungszeit) den aus den reinen Einzelsubstanzen und dem molaren Verhältnis des Gemisches zu erwartenden Wert übersteigt.

Soweit es sich um Messungen an photographischen Schichten handelt, erwies es sich als zweckmäßig, das superadditive Verhalten an Hand folgender benutzter Meßgrößen zu diskutieren und auf diese Weise zwei Arten von SA zu unterscheiden /2/:

1. Superadditivität der Dichte:

Dient die sich nach einer bestimmten vorgegebenen Entwicklungszeit ($t = \text{const.}$) einstellende Schwärzung D als Meßgröße, so arbeitet ein Mehrkomponentenentwickler superadditiv, wenn bei vorgegebener Entwicklungszeit t gilt

$$D_{AB} > D_A + D_B$$

2. Superadditivität der Geschwindigkeit:

Wird bei vorgegebener Schwärzung ($D = \text{const.}$) die Schwärzungsänderung in einem bestimmten Zeitintervall gemessen, so bedeutet Superadditivität

$$dD_{AB}/dt > dD_A/dt + dD_B/dt$$

Als Beispiel für die letztere Größe ist in Abb. 1 die Gesamtentwicklungsgeschwindigkeit der Kombination 1-Phenyl-3-Pyrazolidon (Phenidon /3/) - Hydrochinon gegen den molaren Anteil des Hydrochinons (H_2Q) bei konstanter Gesamtkonzentration von 10^{-2} M aufgetragen /4/. Die Geraden, die die Meßwerte bei reiner Phenidon- und reiner Hydrochinonentwicklung verbinden, stellen darin die bei additiven Verhalten zu erwartenden Entwicklungsgeschwindigkeiten dar. Alle Werte welche oberhalb dieser Geraden liegen, bedeuten Superadditivität (SA). Die gestrichelten Kurven sind

experimentell an photographischen Schichten mit und ohne KBr-Zusatz ermittelte Werte. Künftig soll der in größerer Konzentration benutzte Entwickler A (z.B. Hydrochinon) als Hauptentwickler und der beschleunigende Zusatz B (z.B. Phenidon) als Hilfsentwickler bezeichnet werden.

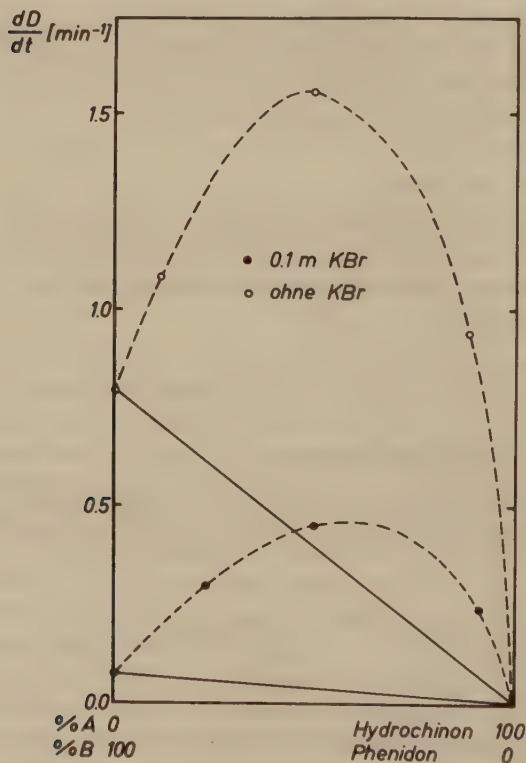


Abb. 1: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Gesamtentwicklung vom prozentualen Mischungsverhältnis der Entwickler-substanzen Hydrochinon und Phenidon bei konstanter Gesamtkonzentration von 0.01M

— zu erwartende Kurven bei additivem Verhalten
 - - - - - experimentell erhaltene Kurven

Parameter: KBr-Gehalt des Entwicklers

Aus W. E. Lee, T.H. James; Phot. Sci. Eng. 6 (1962) 32

2. Literaturübersicht

Seit den frühesten Beobachtungen superadditiven Verhaltens an Entwicklerkombinationen /5,6/ hat es nicht an Bemühungen experimenteller und theoretischer Art gefehlt die SA zu erklären /2/. Jedoch erst die gründlicheren Untersuchungen von Reinders und Beukers /7/ an Metol - Hydrochinon - Entwicklern ergaben brauchbare Erklärungsmöglichkeiten. Diese Autoren vermuteten, daß Hydrochinon allein im Anfangsstadium der photographischen Entwicklung am Keim nur relativ langsam entwickelt. Sie bezeichneten dieses Stadium als Induktionsperiode. Diese Induktionsperiode sollte durch die Anwesenheit von Metol verkürzt werden, sodaß der Entwicklungsvorgang von Beginn an wesentlich schneller ablaufen konnte. Auch die Experimente von Frötschner /8/, der durch Zugabe kleiner Mengen Metol oder Phenosafranin zu Hydrochinon - Entwicklern superadditive Entwicklungsergebnisse erzielte, ließen den Schluß zu, daß es sich um eine Verkürzung der Induktionsperiode handeln mußte. Er nahm an, daß die zugesetzte Entwicklerkomponente (z.B. Metol) am latenten Bild adsorbiert wird, die Bromidionen verdrängt und so eine stärkere Adsorption des Hydrochinons möglich ist.

In der Folgezeit zeigte James /9/ in einer Reihe von Arbeiten, daß die Größe der Induktionsperiode von der Ionenladung des Entwicklermoleküls abhängt. Diagramme, in denen er den Schwärzungsgrad gegen die benötigte Zeit auftrug, ergaben eine deutliche Verminderung der Entwicklungsgeschwindigkeit mit zunehmend negativer Ionenladung des Entwicklermoleküls.

Im Zuge der Bemühungen diese experimentellen Beobachtungen richtig zu deuten, entstand die sog. Ladungsbarrierentheorie. James /10/ ging davon aus, daß der durch die Herstellung der photographischen Schicht bedingte Überschuß an Bromidionen an der Kornoberfläche eine negative Ladungsschranke aufbaut, die die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Entwicklerionen am Keim des latenten Bildes im Anfangsstadium des Entwicklungsprozesses um so stärker vermindert, je höher die negative Ionenladung ist. Auf dem Boden dieser Theorie erklärte James die SA von Zweikom-

ponentenentwicklern, indem er annahm, daß die Induktionsperiode von Entwicklerionen (A) mit stark negativer Ladung, wie sie bei Hydrochinon in alkalischer Lösung vorliegt, durch Zusätze weniger negativer oder neutraler Entwicklerionen (B) verkürzt wird, da bei ihnen die Ladungsschranke erniedrigt ist.

Die Theorie von James kann jedoch höchstens einen Teil des Effekts beschreiben, denn es zeigte sich, daß superadditives Entwicklungsverhalten nicht allein auf die Induktionsperiode beschränkt ist. Diesen Ergebnissen wird eine etwa zur gleichen Zeit von Levenson /11/ postulierte Theorie eher gerecht. Da in superadditiv wirkenden N-Methyl-p-aminophenol (Metol) -Hydrochinon-Gemischen bevorzugt das Hydrochinon (H_2Q) umgesetzt wurde, schloß er auf eine Regeneration von primär am Keim adsorbiertem Metol durch das H_2Q .

Die SA der Dichte wird in starkem Maße von der Induktionsperiode und anderen Primäreffekten in der photographischen Emulsion beeinflusst. Dagegen ist die SA der Geschwindigkeit ein direkteres Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit der Entwicklersubstanzen am Silberkeim.

In den letzten Jahren erschien eine Reihe von Arbeiten, in denen versucht wird die genannten Vorstellungen zur SA experimentell zu bestätigen oder zu widerlegen und eventuell neue Aspekte hinzuzufügen. Der größte Teil der bis heute vorliegenden Informationen zu diesem Themenkomplex wurde aus Messungen der optischen Dichte oder der entwickelten Silbermenge in photographischen Schichten gewonnen. Daneben wurde die Entwickleroxidation aber auch mit Hilfe spektroskopischer und elektrochemischer Methoden untersucht /1,2/.

Vor allem J.F. Willems und G.F. van Veelen veröffentlichten seit 1962 eine Folge von Publikationen zur SA von Entwicklergemischen. Als Hauptentwickler wurde in den meisten Fällen Hydrochinon verwendet. In der ersten Veröffentlichung /12/ dieser Reihe überprüften sie an der Gruppe der p-Phenylendiamine inwieweit positiv geladene resonanzstabilisierte Radikale (Semichinone) in der Lage sind zusammen mit Hydrochinon superadditive Entwicklungsergebnisse hervorzurufen. Dabei zeigten sie an Hand von Schwärzungskurven, daß der Grad der SA mit wachsender Stabilität der Semichinone zunahm.

Die Stabilität wurde durch Substitutionen an den beiden Amino-
gruppen sowie am Benzolring verändert. Dabei ergab sich fol-
gender Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Stabilität
der Radikale:

Bei einer Alkylsubstitution am Ring steigt die Semichinonsta-
bilität von am Stickstoff unsubstituierten p-Phenylendiaminen,
sie sinkt bei N-substituierten p-Phenylendiaminen im Falle der
ortho - Substitution am Ring, da sterische Hinderung auftritt.

Insgesamt sind folgende Punkte für eine Steigerung der Semi-
chinonstabilität bei den p-Phenylendiaminen entscheidend:

1. Erhöhung der Molekülsymmetrie durch Alkylgruppen am Stick-
stoff (Tetraalkyl-).
2. Koplanarität der drei Substituenten am Stickstoffatom.
3. Substitution nucleophiler Gruppen (z. B. $-\text{NH}_2$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{NHCH}_3$)
in ortho-Stellung zur freien Aminogruppe, was gleichzeitig
eine Verschiebung des gemessenen Redoxpotentials zu nega-
tiveren Werten verursacht.

Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß die Radikal-
stabilität nur sehr qualitativ bestimmt wurde.

Das Fehlen der SA bei 4-N,N-Diäthylamino-2-hydroxyanilin er-
klären die Autoren damit, daß H_2Q das gebildete Semichinon
nicht reduziert. Die Regeneration der adsorbierten Radikal-
ionen durch Hydrochinon wird jedoch nur als zusätzlicher
Effekt angesehen. Die meisten ihrer Ergebnisse deuten Willems
und van Veelen mit einer Erniedrigung der Ladungsschranke
durch Adsorption positiv geladener Radikationen. Als wesent-
lich wird hier die Erhaltung des kationischen Charakters der
Semichinone vermutet. So wird das Fehlen der SA bei N,N,N,N -
Tetracarboxymethyl-p-phenylendiamin dadurch gedeutet, daß
die vier negativ geladenen Carboxylgruppen die positive La-
dung am tertiären N-Atom neutralisieren und so das an sich
stabile Semichinon nicht mehr in der Lage ist die Ladungs-
schranke zu erniedrigen.

In einer zweiten Arbeit dieser Reihe untersuchten Willems und
van Veelen /13/ verschieden substituierte p-Aminophenole in

H_2Q - Entwicklern und beobachteten einen ähnlichen Einfluß durch Substitution auf die SA wie bei den p-Phenylendiaminen, die sie auch hier dem parallelen Verlauf der Stabilität der Semichinone zuschrieben, obwohl diese nicht direkt gemessen wurde.

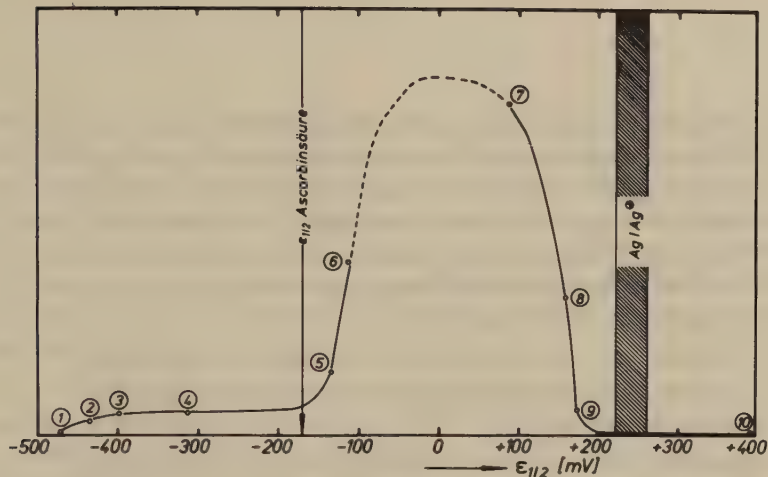
Diese beiden Veröffentlichungen, eine dritte Arbeit von Willems und van Veelen /14/, die sich mit der Gruppe der heterocyclischen Azine in H_2Q - Entwicklern befaßte und schon früher durchgeführte Untersuchungen von Ulrich und Schueler /15/ mit 3-Aminopyrazolinen, rückten drei Punkte als Vorbedingung für ausreichend superadditives Verhalten mit anionischen Entwicklersubstanzen (z. B. Hydrochinon) in den Vordergrund:

1. Eine hohe Semichinonbildungskonstante $K = (S)^2/(R) \cdot (Q)$.
2. Neutraler oder kationischer Charakter des Radikals.
3. Günstiges Redoxpotential der ersten Oxidationsstufe.

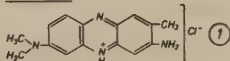
In dieses Schema paßt auch das 1-Phenyl-3-pyrazolidon (Phenidon), das von allen bisher untersuchten Substanzen den stärksten superadditiven Effekt zeigt. Phenidon bildet bei der Oxidation ein rotgefärbtes Radikal, das z. B. durch H_2Q oder Hydrochinonmonosulfonsäure (H_2QSO_3H) rasch entfärbt wird. Die Oxidationskinetik des Phenidons wurde von Jaenicke und Hoffmann /16/ durch chronopotentiometrische Messungen geklärt. Das in einem 1-Elektronenschritt gebildete Radikal dismutiert zum Ausgangsprodukt und 1-Phenyl-Hydroxypyrazol. Van Veelen und Ruysschaert /17/ untersuchten das Spektrum des Radikals und seine Reaktion mit H_2Q . Sie zeigten, daß es in Gegenwart von Chinon vollständig und irreversibel zu Hydroxypyrazol weiter oxidiert wird. Sulfitzusatz verhindert die Chinonbildung und ermöglicht eine vollständige Reduktion des Radikals durch H_2Q .

In einer neueren Arbeit von Willems /18/ wurde der Einfluß der Redoxpotentiale der Entwickler auf den Grad der SA geprüft. Geht man davon aus, daß neben Oberflächeneffekten (Adsorption etc.) die Regeneration des stabilen Radikals B durch den anionischen Entwickler A (z.B. Hydrochinon oder

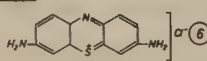
D



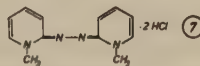
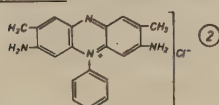
Neutralrot



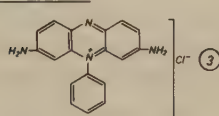
Thionin



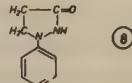
Safranin T



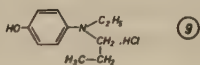
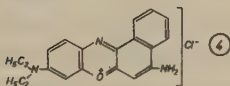
Phenosafranin



Phenidon



Nilblau



Methylenblau

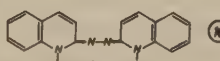
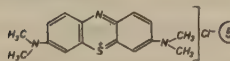


Abb. 2: Grad der Superadditivität in Ascorbinsäure-Lösung als Funktion der Redoxpotentiale verschiedener zugesetzter radikalbildender Hilfsentwicklersubstanzen (1-10) bei pH12. Ordinate: gemessene Dichte nach 2 Minuten Entwicklungszeit. Abszisse: polarographisch bestimmte Halbstufenpotentiale der Hilfsentwicklersubstanzen bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode.

Konzentration des Hilfsentwicklers: $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Positiv Feinkorn-Film (Agfa-Gevaert)

Aus J. F. Willems; Phot. Sci. Eng. 15 (1971) 213

Ascorbinsäure) eine Rolle im Mechanismus der SA spielt, so muß für das Redoxpotential des Entwicklers A gelten $\epsilon_A < \epsilon_B$ (Näheres Kap. C). Willems /18/ zeigte, daß sich aus zweierlei Gründen besonders Farbstoffe aus der Gruppe der Thiazine, Oxazine und Phenazine (z.B. Thionin) zum Studium superadditiver Effekte mit Hydrochinon bzw. Ascorbinsäure unter dem Aspekt ihrer Redoxpotentiale eignen:

1. Sie sind alle in der Lage stabile Semichinone zu bilden.
2. Sie besitzen ein relativ weites Spektrum verschiedener Redoxpotentiale.

Willems maß nun anhand von Schwärzungskurven den superadditiven Effekt der Farbstoff/Hydrochinon - bzw. der Farbstoff/Ascorbinsäure-Entwickler bei pH-Werten von 8.7 - 12.

In Abb. 2 ist der Zusammenhang zwischen erreichtem Schwärzungsgrad und polarographisch bestimmten Redoxpotentialen dargestellt /18/. Es zeigt sich, daß nur solche Farbstoffe mit Ascorbinsäure superadditiv entwickeln, deren Redoxpotentiale zwischen dem der Ascorbinsäure und jenem des Ag/Ag^+ - Systems liegen. Das gleiche gilt, wenn man anstatt Ascorbinsäure Hydrochinon verwendet. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der Hypothese von Levenson /11/ (Regeneration von B durch A). Verwendet man anstatt H_2Q oder Ascorbinsäure eine Substanz deren Redoxpotential negativer ist, so sollten mit dieser Substanz zusammen auch jene Farbstoffe SA zeigen, deren Redoxpotentiale bisher zu negativ lagen. Die Richtigkeit dieser Annahme bestätigte Willems indem er statt Ascorbinsäure bzw. Hydrochinon Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) verwendete, dessen Redoxpotential um mehr als ein Volt negativer liegt. Alle Ergebnisse wurden mit der durch Phenidon hervorgerufenen SA verglichen. In den meisten Fällen lag es unter der mit Phe erzielten SA.

Aus den Messungen von Willems ist weiter eine deutliche Zunahme der Entwicklungsgeschwindigkeit mit steigendem pH-Wert zu beobachten. Eine Erklärung dieses Resultats nur auf dem Boden der Ladungstheorie ist nicht möglich, zumal selbst bei

hohen pH-Werten > 10.4 und 12 noch eine deutliche Steigerung der Entwicklungsgeschwindigkeit beobachtet wird. Auch unter diesen Bedingungen liefert die Regeneration eine plausible Erklärung. Die Meinung von Axford und Kendall /19/, daß die SA bei niedrigen pH-Werten auf einen Regenerationsmechanismus und bei pH-Werten > 10 auf die Verkürzung der Induktionsperiode (vorherrschend in Phe/ H_2Q -Entwicklern, da H_2Q als Dianion vorliegt) zurückzuführen ist, muß angezweifelt werden.

Ein besonderer Effekt tritt bei hohen H_2Q -Konzentrationen auf, wenn durch geeignete Zusätze (sehr kleine Sulfitkonzentrationen) die Oxidation durch Luft verhindert wird, sodaß Oxidationsprodukte nur am Ort der Entwicklung auftreten können. Hier kommt es zu einem extrem autokatalytischen Verlauf (Lith-Entwicklung /1,23/) durch Dismutationsreaktionen unter entwicklungsfördernder Radikalbildung. Das gleiche läßt sich durch sehr kleine Zusätze von Phenidon erreichen (Phe : $H_2Q = 2 \cdot 10^{-4}$).

Eine entscheidende Rolle bei der SA spielt der erhebliche Gehalt an Sulfit, den alle praktisch verwendeten Entwickler besitzen. Sulfit dient als Antioxidans, insbesondere in H_2Q -haltigen Entwicklern. Dabei reagiert es mit H_2Q in Gegenwart von Luftsauerstoff zu H_2QSO_3H /20/, das selbst nicht als Entwickler wirkt. Gleichzeitig senkt bereits ein kleiner Sulfitzusatz ($SO_3^{2-} : H_2Q = 0.1$) die Entwicklungsgeschwindigkeit erheblich, wobei zunächst nur das Anfangsstadium der Entwicklung betroffen ist. Höhere Zusätze senken auch die maximale Entwicklungsgeschwindigkeit, bis der Effekt etwa bei $SO_3^{2-} : H_2Q = 4$ eine Grenze erreicht hat.

Zusatz von superadditiv wirkenden Substanzen /19/ (z. B. Phenidon, p-Phenylendiaminderivate mit stabilen Radikalen, p-Aminophenole) steigern schon in kleinen Konzentrationen (Phe : $H_2Q = 0.01$) die maximale Entwicklungsgeschwindigkeit auf den Wert, der mit H_2Q ohne Sulfit erreichbar war. Bei größeren Konzentrationen (Phe : $H_2Q = 0.05 \dots 0.25$) wird zusätzlich das Anfangsstadium beeinflusst, sodaß schließlich bereits beim Entwicklungsbeginn die Maximalgeschwindigkeit erreicht wird. Dabei fällt auf, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit bei kleinen Sulfitzusätzen und großen Phenidonzusätzen bei Versuchsbeginn hoch ist,

jedoch dann rasch abfällt, während sie bei hohem Sulfitgehalt zeitlich nahezu konstant bleibt /21/. Die Entwicklung durch Phenidon allein wird dagegen von Sulfit nur in hohen Konzentrationen etwas verzögert.

Wie in sulfitfreien Entwicklern spielt der pH-Wert auch in sulfithaltigen Entwicklern eine große Rolle: Erniedrigt man den pH-Wert von pH = 10.5 auf pH = 8.7 so sinken alle Entwicklungsgeschwindigkeiten beträchtlich, insbesondere bei H_2Q allein. Ein Zusatz von Phenidon erhöht die Geschwindigkeit, wobei der Effekt mit steigendem Sulfitgehalt merklich zunimmt, sodaß die Entwicklungsgeschwindigkeit bei hohen Sulfitkonzentrationen deutlich größer wird als bei niedrigen.

Hydrochinonmonosulfonsäure, die allein nicht als Entwickler brauchbar ist, entwickelt in Gegenwart von Phenidon nahezu in gleicher Weise wie Hydrochinon /22/.

Zur Deutung der Resultate greift van Veelen /23/ neuerdings nur noch auf die Regenerationstheorie zurück. So nehmen van Veelen und Ruysschaert /17/ an, daß eine quantitative Regeneration des Phenidonradikals durch H_2Q oder H_2QSO_3H nur in Gegenwart von Sulfit möglich ist. In Abwesenheit von Sulfit wird das Radikal dagegen durch das entstandene Chinon zu Hydroxypyrazol weiteroxidiert, wie IR-spektroskopische Messungen zeigten. Da die Standardpotentiale von Phenidon und H_2Q nahe beieinanderliegen, ist eher zu erwarten, daß in Gegenwart von Q das Dismutationsgleichgewicht des Phenidons durch Reaktion mit Phe auf die Seite des Pyrazols verschoben wird. Hydroxypyrazol ist durch H_2Q ebenso wenig reduzierbar wie durch kathodischen Strom.

Im Gegensatz zu Hydrochinon reduziert Ascorbinsäure auch in sulfitfreien Lösungen das radikalische Zwischenprodukt /21/. Dies ist eventuell darauf zurückzuführen, daß Oxidationsprodukte der Ascorbinsäure nicht in der Lage sind das Phenidonradikal zu dem entwicklungstechnisch unwirksamen Hydroxypyrazol zu oxidieren.

So sehr die meisten Autoren, ob sie nun die Ladungs- oder Regenerationstheorie vertraten, als Voraussetzung superadditiven Verhaltens eine Adsorption der primären Oxidationsprodukte in Form eines neutralen oder positiven resonanzstabilisierten Radikals favorisierten, so lange dauerte es bis die ersten zuverlässigen Adsorptionsmessungen von Entwicklersubstanzen an Silber, Gold und ihren Halogeniden veröffentlicht wurden.

Shuman und James /24/ führten Adsorptionsmessungen auf polarographischem Wege an Ag- und Au-Solen, sowie Silberhalogenid-Emulsionen und Gold- und Silbersulfid durch. Als Adsorbate wurden die Entwicklersubstanzen H_2Q und verschiedene H_2Q -Derivate, Metol, Phenidon, Ascorbinsäure und substituierte p-Phenylendiamine verwendet. Im Gegensatz zu den Sulfiden an denen keine Adsorption festgestellt werden konnte, wurden praktisch alle Substanzen an Gold in einer monomolekularen Schicht adsorbiert. Die Adsorption an Silberhalogeniden war mit allen Substanzen schwach, dagegen konnte man an Silber in den meisten Fällen eine mindestens 50%-ige Bedeckung beobachten. Aus den Messungen geht weiter hervor, daß das Adsorptionsverhalten der meisten Entwicklersubstanzen am Gold am stärksten ausgeprägt ist. Aus den Adsorptionsmessungen /24/ an Silber, Gold und Silberhalogeniden, ließen sich folgende allgemein gültige Regeln erkennen /25/:

1. Die Adsorption von Dihydroxy-Entwicklern (z.B. Hydrochinon) ist schwächer als die von Amino-Entwicklern (z.B. p-Phenylendiamine, Phenidon). Auch bei letzteren unterscheidet sich der Adsorptionsgrad beträchtlich.
2. Die Adsorption nimmt mit steigender Löslichkeit des Adsorbats ab. So wurden die schwerer löslichen Alkylhydrochinone stärker adsorbiert, als das gut lösliche Hydrochinon.
3. Die Adsorption einer Entwicklersubstanz ist um so größer, je stärker ausgeprägt der hydrophobe und argentophile Charakter im Molekül ist.

So hat Q^{2-} praktisch keinerlei hydrophobe Eigenschaften und wird deswegen kaum adsorbiert; dagegen wird Phenidon stärker adsorbiert als Metol.

Will man die Entwickleradsorption mit photographischen Ergebnissen korrelieren, so muß man sich darüber im klaren sein, daß die Modellexperimente nicht ohne weiteres auf die Adsorptionsverhältnisse im latenten Bild zu übertragen sind. So befindet sich zwar einerseits die erhöhte Entwicklungsaktivität der Alkylhydrochinone im Einklang mit ihrer relativ starken Adsorption am Silber, (Alkylhydrochinone zeigen nach Zugabe von Phenidon keine wesentliche Steigerung der Entwicklungsgeschwindigkeit im Gegensatz zu H_2Q /Phenidon-Gemischen) andererseits entwickeln die stärker adsorbierbaren o-Aminophenole langsamer als die weniger adsorbierten p-Aminophenole. Diese Ergebnisse zeigen, daß der Adsorptionseffekt wahrscheinlich in vielen Fällen nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Auch Willis, Ford und Pontius /26/, die Adsorptionsmessungen mit einer kombinierten Elutions- und dünnenschichtchromatographischen Technik an einer Reihe von p-Aminophenolen und p-Phenylendiaminen durchführten, kommen zu dem Schluß, daß Adsorptionsvorgänge keinen geschwindigkeitsbestimmenden Einfluß auf den Entwicklungsprozess besitzen. Sie betonen dagegen insbesondere den Einfluß von Redoxpotential und Entwicklerkonzentration.

3. Bisherige elektrochemische Modellexperimente zur SA und Problemstellung

Willems und van Veelen /12,13/ sowie Lee und James /4/ konnten 1962 zeigen, daß SA auch bei der physikalischen Entwicklung von kolloidalen Silberpartikeln auftritt, für die die Elektrodentheorie /27/ gesichert ist. Die Elektrodentheorie der photographischen Entwicklung faßt den metallischen Silberkeim des latenten Bildes als elektrochemisches Reaktionszentrum auf, an dem einerseits als kathodischer Teilprozess die Reduktion der Silberionen und andererseits als anodischer Teilprozess die Oxidation der Entwicklermoleküle abläuft. Die Beobachtung an Silbersolen ließ es sinnvoll erscheinen, elektrochemische Meßmethoden zum Studium der SA heranzuziehen. Die Arbeits-elektrode ist dabei als Modell des Silberkeims im latenten Bild aufzufassen.

Solche elektrochemischen Modellexperimente sind nur in der Lage superadditive Effekte zu erklären, die reaktionskinetischer Natur sind und nicht auf einer Verkürzung der Induktionsperiode und anderer Primäreffekte in der photographischen Emulsion beruhen. Versucht man also eine Erklärung der SA als Elektrodenvorgang, so ist der anodische Strom, der aus der Oxidation des Entwicklers resultiert, dem Verhältnis dD/dt (vergl. S. 5) und somit der Entwicklungsgeschwindigkeit (SA der Geschwindigkeit) proportional.

Prinzipiell können alle Informationen über Elektrodenreaktionen aus der Abhängigkeit des gemessenen Stromes von Potential und Zeit gewonnen werden. In der Praxis bereitet es jedoch oft erhebliche Schwierigkeiten den vollen Informationsgehalt einer Strom-Spannungskurve zu erfassen.

Erste elektrochemische Messungen führte Bogdanov in sulfithaltigen H_2Q /Phenidon- /28/ und H_2Q /Metol-Entwicklern /29/ an einer Pt-Elektrode durch. Er beobachtete, daß H_2Q mit einer relativ großen Überspannung oxidiert wurde. Nach Zugabe von Metol oder Phenidon erniedrigte sich diese Überspannung merklich, das Oxidationspotential wurde zu negativeren Werten verschoben. Auf Grund dieser Meßergebnisse erklärte Bogdanov die Erscheinung der SA mit dem elektrochemischen Oxidationsmechanismus der Entwicklersubstanzen. Dabei nahm er für das stärkere Reduktionsmittel Phenidon eine Adsorption an der Elektrodenoberfläche an, dessen Radikal dann durch Hydrochinon bzw. durch die entstehende Sulfonsäure wieder reduziert wird.

Im Rahmen erster Messungen zu dieser Arbeit führten auch wir einige Experimente zur SA in H_2Q /Phe-Entwicklern an einer Silberelektrode mit einer potentiostatischen Dreiecksspannungsmethode durch /30, 31/, die die Ergebnisse von Bogdanov bestätigen und erweiterten. Auf diese Resultate soll später im Zusammenhang mit anderen Messungen näher eingegangen werden.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit sind genaue Untersuchungen zur Reaktionskinetik der SA am System Hydrochinon-Phenidon

unter besonderer Berücksichtigung des Sulfiteinflusses und der Elektrodenmaterialien auf das elektrochemische Oxidationsverhalten der Einzelsubstanzen und der Gemische.

Neben Untersuchungen mit elektrochemischen Methoden sollten auch vergleichende und ergänzende Messungen in homogener Phase mit Hilfe einer Strömungsapparatur durchgeführt werden.

II. Meßmethoden

B. Grundlagen der angewendeten elektrochemischen Meßverfahren und ihre Aussagemöglichkeiten

Elektrochemische Meßmethoden dienen dem Studium von Redoxreaktionen. Voraussetzung ist, daß die zu untersuchenden Substanzen im Potentialbereich der Elektrode oxidier- oder reduzierbar sind. Dieser Bereich ist durch die anodische Auflösung des Elektrodenmaterials und die kathodische Wasserstoffabscheidung, bzw. die Reduktion des Leitsalzkations begrenzt.

1. Polarographie

Als Arbeitselektrode dient in der Polarographie eine ideal polarisierbare Quecksilbertropfelektrode (DME). Im Falle eines ausreichenden Leitsalzüberschusses ist die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und es gilt an der Tropfelektrode die Ilkovic-Gleichung /32/. Für den über die Tropfzeit τ gemittelten Diffusionsstrom $\bar{I}_d$ erhält man:

$$\bar{I}_d = b z F (c_L - c_0) D^{1/2} \mu^{2/3} \tau^{1/6} \quad (1)$$

wobei z die Anzahl der an der Durchtrittsreaktion beteiligten Elektronen, F die Faradaykonstante, c_L und c_0 die Konzentration des Depolarisators in der Lösung bzw. an der Elektrodenoberfläche, D den Diffusionskoeffizienten des Depolarisators, μ die ausfließende Quecksilbermenge je Zeiteinheit und τ die Tropfzeit bedeuten. b ist eine Konstante und besitzt den Wert $0.627 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-2/3} \text{ Mol}^{-1}$. Zur exakten Berechnung des Diffusionsgrenzstromes ist die sphärische Diffusion zur Elektrodenoberfläche zu berücksichtigen. Meist wird jedoch auf diese Korrektur verzichtet.

Vorgelagerte Reaktionen sowie katalytische und Adsorptionsvorgänge beeinflussen den Grenzstrom.

Für den mittleren Adsorptionsgrenzstrom $\bar{I}_A$ des Depolarisators

gilt im reversiblen Fall /33/:

$$\bar{i}_A = b' \Gamma z F \mu^{2/3} \tau^{-1/3} \quad (2)$$

und für den Grenzstrom einer vorgelagerten Reaktion $\bar{i}_k$ /34/:

$$\bar{i}_k = b'' \mu^{2/3} \tau^{2/3} z F \varphi k' c_L \quad (3)$$

wobei die Konstante in Gleichung (2) den Wert $b' = 0.85 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-2/3} \text{ Mol}^{-1}$ und in Gl. (3) den Wert $b'' = 0.51 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-2/3} \text{ Mol}^{-1}$ besitzt.

Γ ist die maximal adsorbierbare Molzahl pro Oberflächeneinheit, k' die Geschwindigkeitskonstante der vorgelagerten Reaktion 1. Ordnung, φ ist die Reaktionsschichtdicke, die durch $\varphi = \sqrt{D/k'}$ gegeben ist. Da μ proportional der Niveauhöhe h des Quecksilbers ist und τ proportional μ^{-1} , folgt:

1. für den Diffusionsgrenzstrom: $\bar{i}_d \sim h^{1/2}$
2. für den kinetischen Strom: $\bar{i}_k$ ist unabhängig von h
3. für den Adsorptionsgrenzstrom: $\bar{i}_A \sim h$

Ist die Durchtrittsreaktion gehemmt, so wird die Steigung der polarographischen Welle flacher. In Abwesenheit von Adsorptions- oder kinetischen Komplikationen bleibt hier jedoch der Grenzstrom gleich dem Diffusionsgrenzstrom.

Zur Beschreibung der an der Hg - Tropfelektrode aufgenommenen Strom-Spannungskurven wird außer der Ilkovic-Gleichung eine Beziehung zwischen Konzentration und Potential benötigt. Im einfachsten Fall, einer reversiblen Durchtrittsreaktion (geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Diffusion) ist dies die Nernst'sche Gleichung:

$$\epsilon = \epsilon_0 + (R T / z F) \ln([Ox]/[Red])_{x=C} \quad (4)$$

wobei ϵ das Elektrodenpotential, ϵ_0 das Standardpotential des Redoxsystems, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, $[Ox]$ bzw. $[Red]$ die Aktivitäten der oxidierten bzw.

reduzierten Form und x den Abstand von der Elektrodenoberfläche bezeichnen.

Drückt man die Konzentrationen in Gl. (4) mit Hilfe der Ilkovic-Gleichung durch den jeweiligen Strom i und die Grenzströme i_{dc} (kathodisch) und i_{da} (anodisch) aus, so erhält man folgende Beziehung:

$$\epsilon = \epsilon_0 + (R T / z F) \ln \left(\frac{i_{dc} - i}{i - i_{da}} \right) + (R T / z F) \ln \frac{D_{Red}^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}} \quad (5)$$

Das Halbstufenpotential $\epsilon_{1/2}$ ist der Punkt, an dem der gemessene Strom $i = (i_{dc} + i_{da})/2$ ist. Hierfür ergibt sich aus Gl. (5) :

$$\epsilon = \epsilon_0 + (R T / z F) \ln \left(D_{Red}^{1/2} / D_{Ox}^{1/2} \right) \quad (6)$$

In vielen Fällen ist $D_{Red} \approx D_{Ox}$, sodaß $\epsilon_{1/2} \approx \epsilon_0$. In Abwesenheit der reduzierten Form im Lösungsinnen ($i_{da} = 0$) gilt dann statt Gl. (5):

$$\epsilon = \epsilon_0 + (R T / z F) \ln \frac{i_{dc} - i}{i} \quad (7)$$

Für eine vollständige Analyse der Strom-Spannungskurve ist die Auftragung $\lg [(i_{dc} - i)/i] / \epsilon$ sehr nützlich. Aus der Neigung der Geraden erhält man die Zahl z der an der Durchtrittsreaktion beteiligten Elektronen.

Vor- und Nachteile der Hg - Tropfelektrode (DME) lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Vorteile:

1. Eine sich kontinuierlich erneuernde Elektrodenoberfläche. Dadurch ist diese Meßmethode frei von Schwierigkeiten (schlechte Reproduzierbarkeit der Strom-Spannungskurven), die sich an festen Elektroden aus verschiedener Elektrodenvorbehandlung ergeben können.
2. Die DME ist eine Mikroelektrode. Daher ist eine Verarmung

des Depolarisators in der Lösung nicht zu befürchten.

3. Der Zusammenhang zwischen Grenzstrom i und Hg - Niveauhöhe h erlaubt Rückschlüsse auf den Mechanismus der Elektrodenreaktion (siehe oben).
4. Hg ist das Metall mit der größten Wasserstoffüberspannung. Die Polarographie eignet sich daher in hervorragender Weise zum Studium extrem kathodischer Elektrodenprozesse.
5. Die gemessenen Strom - Spannungskurven sind in vielen Fällen relativ einfach auszuwerten.

Nachteile:

1. Anodische Hg - Auflösung bereits bei wenig positiven Potentialen, besonders im alkalischen Bereich.
2. Schnelle, der Durchtrittsreaktion nachgelagerte kinetische Vorgänge können quantitativ nicht erfaßt werden.
3. Komplikationen durch mögliche Komplexbildung zwischen Hg und Leitsalzanionen..

2. Rotierende Scheibenelektrode (RDE)

In der elektrochemischen Praxis ist die rotierende Scheibe eine vielbenutzte Meßelektrode, da sich über ihrer ganzen Oberfläche für eine mathematische Behandlung sehr günstige hydrodynamische und Diffusionsverhältnisse einstellen. Rotiert eine solche Elektrode um die Rotationsachse Z mit einer Winkelgeschwindigkeit ω ($\omega = 2 \pi f$), so wird die Lösung, die mit dem zentralen Teil der Stirnfläche in Kontakt steht, wegen der Zentrifugalkraft in definierter Weise nach dem Rande der Scheibenelektrode weggeschleudert. Es entsteht dadurch ein Unterdruck im Mittelpunkt der Scheibe, der für eine Nachlieferung von neuen unerschöpften Flüssigkeitsvolumina aus dem Innern der Lösung sorgt.

Für die pro Zeiteinheit an eine Elektrodenoberfläche diffundierende Menge eines Stoffes gilt im stationären Fall nach dem 1. Fick'schen Gesetz für lineare Probleme:

$$dn/dt = -D A (dc/dx)_{x=0} \quad (8)$$

A = Fläche der Elektrode

Für $(dc/dx)_{x=0}$ kann nach dem Ansatz von Nernst $(c_L - c_0)/\delta_N$ gesetzt werden. δ_N ist die Nernst'sche Diffusionsschichtdicke. Aus der diffundierenden Menge erhält man durch Multiplikation mit z·F unmittelbar den Strom:

$$i_{diff} = z F D A (c_L - c_0)/\delta_N \quad (9)$$

Für den Grenzstrom gilt somit:

$$i_d = z F D A c_L / \delta_N \quad (10)$$

Die Diffusionsschichtdicke läßt sich in günstigen Fällen theoretisch berechnen (siehe Kap. D)

Bei konvektiver Diffusion erhält man an einer rotierenden Scheibe vom Radius r über die gesamte Oberfläche die gleiche Diffusionsschichtdicke, vorausgesetzt, daß $\delta_N \ll r_Z$ (r_Z = Radius des gesamten rotierenden Zylinders). Solange die Strömung in der Grenzschicht laminar ist, gilt nach Levich /35/ für die Diffusionsschichtdicke:

$$\delta_N = 1.61 \cdot \omega^{-1/2} \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \quad (11)$$

ν = kinematische Zähigkeit

Diese Gleichung wurde später von Gregory und Riddiford /36/ verbessert, indem sie noch das zweite Glied in der Reihenentwicklung der Cochran'schen Gleichung /37/ (siehe Kap. VI) berücksichtigten. δ_N ergab sich dann zu:

$$\delta_N = 1.6126 (D/\nu)^{1/3} (\nu/\omega)^{1/2} [1 + 0.35 (D/\nu)^{0.36}] \quad (11a)$$

Der erste Teil dieser Formel entspricht Gleichung (11).

Aus den Gleichungen (10) und (11) ergibt sich die endgültige Formel für den Grenzstrom einer diffusionskontrollierten (reversiblen) Durchtrittsreaktion:

$$i_d = z F A c_L D^{2/3} \omega^{1/2} / 1.61 v^{1/6} \quad (12)$$

bzw.

$$i_d = \frac{z F D^{2/3} c_L v^{-1/6} \omega^{1/2}}{1.6126 + (D/v)^{0.36} \cdot 0.5704} \quad (13)$$

Durch geeignete Variation von ω ist es möglich, eine Vielzahl elektrochemischer und kinetischer Prozesse quantitativ zu untersuchen. Die Form der an der Hg - Tropfenelektrode und der rotierenden Scheibenelektrode gemessenen Strom-Spannungskurven ist gleich. Der Zusammenhang zwischen Depolarisationskonzentration und Potential ist durch Gleichung (4) gegeben.

Für folgende Untersuchungen sind rotierende Elektroden in besonderem Maße geeignet:

1. Bestimmung charakteristischer Größen des Stofftransportes und hydrodynamischer Werte (Diffusionskoeffizienten, Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicke δ_N von ω , Reynolds'sche Zahlen).
2. Messungen der kinetischen Daten von Durchtrittsreaktionen (heterogene Reaktionen).
3. Quantitative Erfassung homogener chemischer Reaktionen, die mit einer Elektrodenreaktion gekoppelt sind (z. B. ECE - Mechanismus, Katalyse).
4. Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial.

Erweiterte Meßmöglichkeiten, insbesondere für Folgeprozesse bietet die Ring-Scheibenelektrode /38/. Man versteht darunter ein Meßelektrodensystem bei dem die im Zentrum des rotierenden Zylinders befindliche Scheibe konzentrisch von einem dünnen

Ring umgeben ist. Scheibe und Ring sind durch einen möglichst schmalen Ring aus nichtleitendem Material voneinander getrennt. So kann man die an der Scheibe gebildeten Reduktions- oder Oxydationsprodukte, die durch den Flüssigkeitsstrom, in Abhängigkeit von der Drehzahl mehr oder weniger schnell, an den Ring transportiert werden, elektrochemisch nachweisen. Dabei muß an die Ringelektrode ein Potential gelegt werden, das die Rückreaktion des an der Scheibe ablaufenden Elektrodenvorgangs erzwingt. Charakteristische Meßgröße ist das Übertragungsverhältnis N

$$N = \frac{i_{\text{Ring}}}{i_{\text{Scheibe}}}$$

Dieses Verhältnis hängt vom Abstand zwischen Ring und Scheibe ab und muß somit für jede Elektrode individuell festgestellt werden. Bisher bewährte sich dieses Elektrodensystem vor allem zur Untersuchung von Adsorptionsprozessen /39/ und dem Durchtrittsprozess nachgelagerter chemischer Reaktionen /40/. So konnten kurzlebige Zwischenprodukte mit einer Halbwertszeit von einigen Millisekunden nachgewiesen werden /41/. Parameter ist auch hier die Winkelgeschwindigkeit ω .

Der experimentelle und apparative Aufwand erfordert bei einer rotierenden Elektrodenanordnung ein hohes Maß an mechanischer Präzision und ist wesentlich größer als an ruhenden Elektroden. Nur bei ruhigem, konzentrischem Lauf des Elektrodenkörpers erhält man Strom-Spannungskurven, die den tatsächlichen Elektrodenprozess richtig wiedergeben. Eine geeignete Vorbehandlung des Elektrodenmaterials (meist Edelmetalle) ist in allen Fällen notwendig, um eine befriedigende Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse sicherzustellen. (Genaueres siehe Kap. P Absatz 1)

3. Dreieckspannungsmethode

Unter "Dreieckspannung" wird eine periodische, linear mit der Zeit zwischen zwei Grenzwerten zunehmende und abnehmende Spannung verstanden.

Im Gegensatz zu den beiden vorher beschriebenen Meßmethoden, werden die Strom-Spannungskurven an einer in der Lösung ruhenden Arbeitselektrode aufgenommen. Dadurch kommt es zur Erschöpfung des Depolarisators an der Elektrodenoberfläche. Der Strom erreicht einen Maximalwert und fällt dann wieder ab (kein Grenzstrom). Diese Art elektrochemischer Meßverfahren wird als instationär bezeichnet. Die Gleichung für den Spitzenstrom i_p leiteten zuerst Sevcik /42/, Randles /43/ und etwas später Matsuda und Ayabe /44/ ab. Die exakte mathematische Lösung für die gesamte Stromspannungskurve gaben Nicholson und Shain /45/ an. Der Zusammenhang zwischen dem durch lineare Diffusion des Depolarisators an die Elektrodenoberfläche bedingten Strom i und dem Potential bzw. der Potentialänderungsgeschwindigkeit v ist im reversiblen Fall durch folgende Gleichung gegeben:

$$i = z F A c_L (\pi D a)^{1/2} \chi(at) \quad (14)$$

Dabei ist χ eine (dimensionslose) Funktion der Größe (at) :

$$at = \frac{z F v t}{R T} = \frac{z F}{R T} [\epsilon_1 - \epsilon(t)] \quad (15)$$

ϵ_1 = Startpotential

$\epsilon(t)$ = Potential zum Zeitpunkt t

Nicholson und Shain /45/ tabellierten die Werte der Funktion $\pi^{1/2} \chi(at)$ für Potentialintervalle von 5 mV. Die Funktion $\pi^{1/2} \chi(at)$ erreicht bei $(\epsilon - \epsilon_{1/2}) z = -28.5$ mV den Maximalwert 0.447. Das Potential ϵ_p des Spitzenstromes i_p ist

$$\epsilon_p = \epsilon_{1/2} - \frac{28.5}{z} \text{ [mV]} \quad (16)$$

und

$$i_p = 0.447 z F A c_L D^{1/2} \left(\frac{z F v}{R T} \right)^{1/2} \quad (17)$$

Bei gehemmter elektrochemischer Durchtrittsreaktion (total irreversibler Fall, d. h. zu vernachlässigende Rückreaktion, vergl. Kap. D) ergeben sich folgende Beziehungen für den Spitzenstrom i_p und das dazugehörige Potential

$$i_p = 0.496 z F A c_L D^{1/2} \left(\frac{\alpha z F v}{R T} \right)^{1/2} \quad (18)$$

α = Durchtrittsfaktor ($0 < \alpha < 1$)

$$E_{p/2} - E_p = 1.86 \cdot \frac{R T}{\alpha z F} \quad (19)$$

Anhand folgender Kriterien lassen sich reversible und total irreversible Durchtrittsreaktionen unterscheiden (Beispiel: Reduktionsprozess):

reversibel

"total irreversibel"

E_p unabhängig von v

Bei Erhöhung von v um den Faktor 10 verschiebt sich E_p um $30/\alpha z$ [mV] in den kathodischen Bereich.

$E_p^c - E_p^a$ ist unabhängig von v (bei $25^\circ\text{C} = 59/z$ [mV])

$i_p/v^{1/2}$ ist unabhängig von v .

$i_p/v^{1/2}$ sinkt mit zunehmendem v .

$i_p^c/i_p^a = 1$ und unabhängig von v .

Kein Strom nach Potentialumkehr ($i_p^a = 0$)

Die Dreieckspannungsmethode ist besonders geeignet, Veränderungen eines bestimmten Reaktionsablaufes oder eines Oberflächenzustandes mit der Zeit zu beobachten. Die Variation der Potentialänderungsgeschwindigkeit v gestattet eine Ab-

trennung von Elektrodenvorgängen, die mit verschiedener Geschwindigkeit ablaufen. So kann z.B. der Einfluß der Nachlieferungsprozesse auf den Kurvenverlauf gegenüber den schneller ablaufenden Durchtrittsreaktionen durch Steigerung von v beliebig klein gemacht werden. Auf diese Weise sind Aussagen über die Art und Geschwindigkeit der Teilschritte von Elektrodenreaktionen möglich.

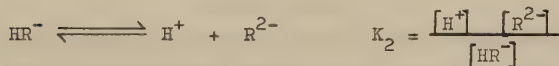
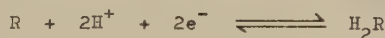
Obwohl Nichol森 und Shain in einer Reihe von Arbeiten /45, 46/ die theoretischen Grundlagen für die quantitative Auswertung verschiedenster Strom-Spannungskurven (EC-, ECE-Mechanismus) geschaffen haben, hat sich diese Methode doch in erster Linie bewährt, um rasch einen qualitativen Einblick in kompliziertere Elektrodenprozesse zu bekommen. Besonders der bei höheren Potentialänderungsgeschwindigkeiten stark in den Vordergrund tretende kapazitive Strom erschwert die Auswertung der Meßkurven erheblich. Eine Abtrennung von Faraday'schem- und Kapazitätsstrom ist dann äußerst schwierig.

III. Die einzelnen Entwicklerkomponenten und ihre Redoxreaktionen

C. Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale $\epsilon_{1/2}$ vom pH-Wert. Messungen an der DME und der RDE

1. Theorie

Unterliegen organische Verbindungen einem Elektrodenprozess, so ist die Reduktion oder Oxidation meist mit einer Aufnahme oder Abgabe von Protonen verbunden, z. B. gemäß folgendem Gleichungssystem:



Ist der Durchtrittsvorgang reversibel, erhält man daher unter Berücksichtigung der Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 für die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Wasserstoffionenkonzentration folgende Gleichung:

$$\epsilon = \epsilon_o + (R T / z F) \ln \frac{[R]}{[H_2R]_s} + (R T / z F) \ln ([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2) \quad (20)$$

wobei

$$[H_2R]_s = [H_2R] + [HR^-] + [R^{2-}]$$

Solange $K_1 [H^+]$, $K_2 \ll [H^+]^2$ gilt:

$$\epsilon_{1/2} = (\epsilon_{1/2})^+ + (R T/z F) \ln [H^+]^2$$

mit

$$(\epsilon_{1/2})^+ = \epsilon_o^+ + (R T/z F) \ln \frac{[R]}{[H_2R]_s}$$

ϵ_o^+ ist das Standardredoxpotential für $[H^+] = 1$ (pH = 0)
Handelt es sich um eine m-stufige Dissoziation, so folgt aus
der angegebenen Gleichung:

$$\epsilon_{1/2} = (\epsilon_o^+) - \frac{2.3 m R T}{z F} \cdot \text{pH} \quad (21)$$

Mißt man die Halbstufenpotentiale eines Redoxsystems über einen möglichst großen pH-Bereich, so kann man das Verhältnis zwischen ausgetauschten Elektronen und Protonen bestimmen. Aus der Steigung der bei der logarithmischen Analyse erhaltenen Geraden, ergibt sich die Anzahl der Elektronen pro Durchtrittsreaktion. Die $\epsilon_{1/2}/\text{pH}$ -Kurve weist eine Steigung auf, die dem Quotienten m/z proportional ist.

2. Messungen

Die Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von H_2Q , H_2QSO_3H und Phe von der Wasserstoffionenkonzentration wurde im pH-Bereich von 4.1 - 13 untersucht. Alle verwendeten Pufferlösungen wurden, wenn nötig, durch Zugabe einer entsprechenden Menge KNO_3 auf eine Leitsalzkonzentration von 0.1 M gebracht. Bei pH-Werten < 10 wurden die Messungen an einer Quecksilbertropfelektrode vorgenommen. Potentialmessungen bei $\text{pH} < 4$ waren durch die beginnende Quecksilberauflösung nicht möglich. Daneben sind im alkalischen Bereich auch die an einer rotierenden Platinscheibe erhaltenen Halbstufenpotentiale eingetragen. (Abb. 3)

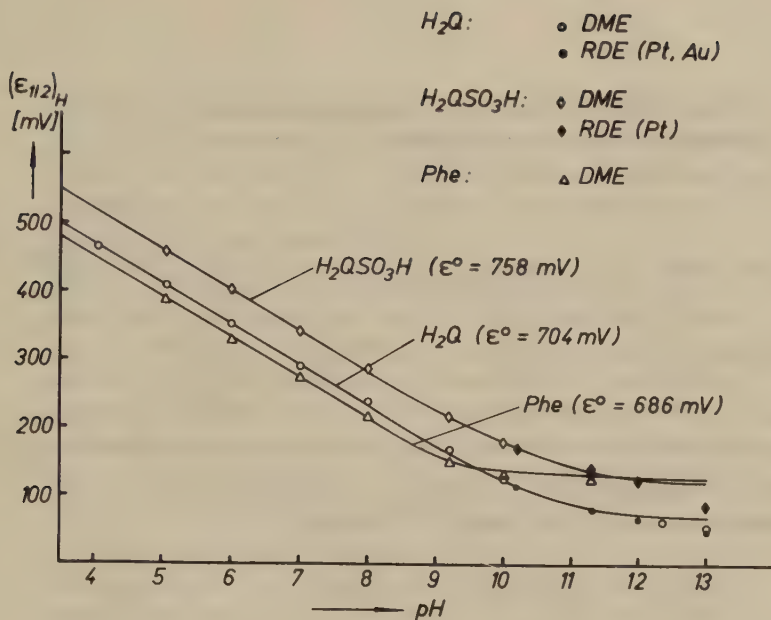


Abb.3: Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von Hydrochinon (H_2Q), Hydrochinonmonosulfonsäure (H_2QSO_3H) und Phenidon (Phe) (bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode) vom pH-Wert. DME: Hg-Tropfelektrode, RDE: rotierende Scheibe

Die gemessenen Potentiale lassen bei allen drei Substanzen eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten erkennen (durchgezogene Linien in Abb. 3). Zur Berechnung der Halbstufenpotentiale von H_2Q , H_2QSO_3H und Phenidon wurden folgende aus der Literatur entnommene Dissoziationskonstanten verwendet:

Tab. 1: Protonierungskonstanten und Normalpotentiale der verwendeten Entwicklersubstanzen

	K_1	K_2	$\epsilon_0^+ \text{ [mV]}$	
			diese Arbeit	Horrobin /47/
H_2Q /47/	$1.4 \cdot 10^{-10}$	$4.0 \cdot 10^{-12}$	+ 705	+ 702
H_2QSO_3H /48/	$2.7 \cdot 10^{-10}$	$1.3 \cdot 10^{-12}$	+ 758	-
Phe/Phe ⁺ /47/	$4.5 \cdot 10^{-10}$	-	+ 686	+ 688

Die Halbstufenpotentiale für Phenidon errechnen sich in Abhängigkeit vom pH-Wert nach folgender Gleichung:

$$\epsilon_{1/2} = \epsilon_0^+ + (R T/F) \ln (K_1 + [H^+]) \quad (22)$$

Durch Extrapolation der $\epsilon_{1/2}/pH$ - Messungen auf $pH = 0$ wurde für alle drei Substanzen das Normalpotential ϵ_0^+ erhalten. Die ϵ_0^+ - Werte für Hydrochinon und Phenidon befinden sich in sehr guter Übereinstimmung mit den von Horrobin erhaltenen Werten (Tab. 1).

Im pH-Bereich von 0 - 9 besteht für alle drei Substanzen ein linearer Zusammenhang zwischen $\epsilon_{1/2}$ und der Wasserstoffionenkonzentration. Die Steigung der Geraden beträgt 60 mV/pH. Dies bedeutet, daß pro abgegebenem Elektron ein Proton verbraucht wird. Für höhere pH-Werte, wird $\epsilon_{1/2}$ immer mehr unabhängig vom pH-Wert, wie es die angegebenen Gleichungen verlangen ($[H^+]^2 + K_1[H^+] \ll K_1K_2$ bzw. bei Phenidon $[H^+] \ll K_1$). Die Abweichung der gemessenen $\epsilon_{1/2}$ - Werte von den berechneten Werten bei $pH > 12$ ist darauf zurückzuführen, daß vor allem in stark alkalischem Gebiet bei organischen Reduktionsmitteln durch Disproportionierungen und Kondensationsreaktionen besonders der oxidierten chinoiden Formen keine stabilen Potentiale mehr auftreten.

Die logarithmische Analyse der ersten Stufe der mit Phenidon erhaltenen Strom-Spannungskurven liefert für die Zahl z der

an der Durchtrittsreaktion beteiligten Elektronen den Wert $z = 1$. Der primäre Oxidationsschritt ist somit ein 1-Elektronenschritt. Mit dem aus Abb. 3 erhaltenen Richtungskoeffizienten von 60 mV/pH erhält man als primäres Oxidationsprodukt des Phenidons ein ungeladenes Radikal.

Für H_2Q und H_2QSO_3H ergibt die logarithmische Analyse der einzelnen Strom-Spannungskurven in Abhängigkeit vom pH-Wert verschiedene Werte für z zwischen 1 und 2. Auf diese Ergebnisse soll an späterer Stelle noch ausführlich eingegangen werden (siehe Kap. D) Aus den an der rotierenden Scheibe gemessenen Diffusionskoeffizienten (siehe Kap. P) ergibt sich, daß der Diffusionsgrenzstrom bei beiden Substanzen praktisch einem 2-Elektronenschritt entspricht. (siehe Kap. F)

Mit dem Richtungsfaktor von 60 mV/pH ergeben sich als Oxidationsendprodukte von H_2Q und H_2QSO_3H Chinon und Chinonmonosulfonsäure. Daß es sich auch bei der noch kaum untersuchten Hydrochinonmonosulfonsäure tatsächlich um einen reinen Diffusionsgrenzstrom handelt, zeigt die erhaltene Proportionalität i_d zur Quadratwurzel der Hg-Niveauhöhe h ($i_d \sim h^{1/2}$)

Tab. 2: Abhängigkeit des Diffusionsgrenzstromes i_d von der Hg - Niveauhöhe h

i_d	2.59	3.08	3.56	3.98	μA
$i_d/h^{1/2}$	0.58	0.56	0.56	0.56	$\mu A \text{ cm}^{-1/2}$

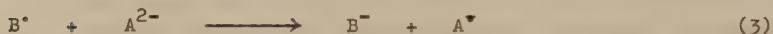
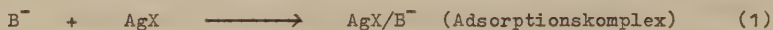
3. Zur Frage der Bedeutung von Redoxgleichgewichten für die Superadditivität

Macht man für den Grad der SA neben Oberflächeneffekten (Adsorption etc.) vor allem einen elektrochemisch katalytischen Effekt (Regenerationstheorie) verantwortlich, so muß

die Lage der Redoxpotentiale der einzelnen Entwicklersubstanzen zueinander eine entscheidende Rolle spielen. Geht man von folgendem allgemeinem Schema aus:

A^{2-} = anionische Hauptentwicklungssubstanz (z. B. Hydrochinon)

B^- = Hilfsentwickler (z. B. Phenidon)



so ist der Ablauf von Reaktion 3 nur möglich, wenn das Redoxpotential der Substanz A^{2-} negativer liegt als jenes der Substanz B^- also $\epsilon_{A^{2-}} < \epsilon_{B^-}$.

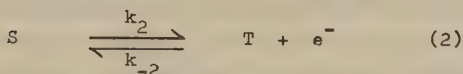
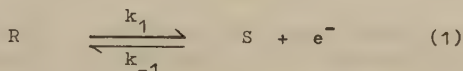
Diese Aussage gilt allerdings nur für den Fall, daß die gebildeten Oxidationsprodukte (Radikal, Chinon) in keinen chemischen Folgereaktionen abreagieren, vor allem also in sulfitfreien Lösungen (keine Sulfonsäurebildung).

Wie die photographische Praxis aber zeigt, reicht diese rein thermodynamische Betrachtungsweise der Redoxpotentiale nicht aus, um eine befriedigende Erklärung der Entwicklungseigenschaften besonders organischer Reduktionsmittel zu erhalten. So stellen gerade die reversiblen anorganischen Redoxsysteme (z.B. Fe^{2+}/Fe^{3+}) langsame Entwickler dar, während die nur mit kinetischen Untersuchungen erfaßbaren organischen Entwicklersubstanzen und Systeme, welche nicht im Gleichgewichtszustand sind, gute photographische Eigenschaften zeigen. Daraus ist zu ersehen, daß die Entwickler-eigenschaften im wesentlichen durch die Reaktionskinetik bestimmt werden.

Zur Erzielung einer hohen Entwicklungsgeschwindigkeit und großer Maximalschwärzung erscheint es günstig zu sein, wenn in der Nähe des Latent-Bild-Keimes ein stationärer Zustand besteht, bei dem das Konzentrationsverhältnis zwischen reduzierter und oxidiert

Form eines reversiblen Redoxsystems sehr weit zugunsten der reduzierten Form verschoben ist. Durch den unter dieser Voraussetzung einsetzenden Entwicklungsvorgang resultiert jedoch ein schneller Anstieg des Potentials in positiver Richtung, was zu einem baldigen Stillstand der Reaktion führte, wenn nicht durch nachgelagerte chemische Reaktionen für eine schnelle Entfernung des Oxidationsproduktes gesorgt würde. Die Lösung dieses Problems kann auf unterschiedliche Weise erfolgen.

Die Verhältnisse seien anhand folgenden Schemas besprochen:



Wie schon früher erwähnt, werden die reduzierenden Eigenschaften eines Entwicklers durch das auftreten eines resonanzstabilisierten Semichinons (Radikale) günstig beeinflusst. Andererseits bewirkt aber die Konzentrationserhöhung von S und damit eine Änderung des Verhältnisses S/R eine starke Verschiebung des Redoxpotentials in der Lösung nach positiveren Werten und somit zu einer Verringerung der Entwicklungsgeschwindigkeit. Wesentlich günstiger ist es, wenn zwar das Semichinon resonanzstabilisiert ist, aber seine Konzentration durch Anschluß einer schnellen irreversiblen Zerstörung der chinoiden Form T (großes k_3) die Konzentration S im Gleichgewicht (2) stark herabgesetzt wird. k_1 sollte $> k_{-1}$; $k_{-2} > k_2$ und $k_3 \gg k_{-2}$ sein. (Die Voraussetzung $k_{-2} > k_2$ ist allerdings nur bedingt notwendig.) Für diesen Fall folgt, daß sich ein relativ stabiler stationärer Zustand einstellt, bei dem S und T nur in kleiner Konzentration vorhanden sind und so das Redoxpotential bei negativen Werten bleibt.

Dies ist z. B. beim Hydrochinon in alkalischer Lösung und in Anwesenheit von Sulfit der Fall. So werden die im Alkalischen aus Chinon entstehenden Hydroxy- und Dihydroxyhydrochinone bei niedrigeren Redoxpotentialen als das Hydrochinon selbst oxidiert. Diese Folgereaktionen sind kinetisch gesehen zu vernachlässigen, da sie im für die Entwicklung interessanten pH - Bereich relativ langsam ablaufen ($k < 10$ l/Molsec bei pH 11.3) und die in Anwesenheit von Sulfit eintretende Hydrochinonmonosulfonsäurebildung wesentlich schneller abläuft. (siehe Kap. J). Die gebildete Monosulfonsäure ist gut löslich und kann daher leicht vom Reaktionsort abdiffundieren.

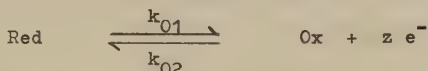
Bei Mehrkomponentenentwicklern wird das Radikal des Hilfsentwicklers B (z. B. Phenidon) noch im Zustand der Adsorption am Korn äußerst schnell (siehe Kap. K und M) durch den Hauptentwickler A (z. B. Hydrochinon) zur Ausgangssubstanz B regeneriert. Verwendet man dagegen die Substanz B allein, so ist das Radikal so stabil, daß es in der Lösung nachgewiesen werden kann, die Entwicklung ist aber nicht so stark wie bei der Entwicklerkombination und die Schwärzungskurven verlaufen flacher. Auch hier bewirkt die schnelle Beseitigung des an sich relativ stabilen primären Oxidationsproduktes (Radikals) eine Erhöhung der Entwicklungsgeschwindigkeit und der Maximalschwärzung, nur wird das Radikal nicht durch Oxidation, sondern durch Reduktion entfernt. Daß hierbei die Substanz A zunächst zum Semichinon oxidiert wird, wirkt sich nicht hemmend auf den Entwicklungsvorgang aus, denn dieses kann leicht nach dem oben angegebenen Schema abreagieren.

D. Strom-Spannungskurven der verwendeten photographischen Entwickler-substanzen an verschiedenen Elektrodenmaterialien (Platin/Gold/Silber/Quecksilber/Graphit)

1. Theoretisches

Oxidations- oder Reduktionsprozesse an Elektroden lassen sich im einfachsten Falle in Diffusionsprozesse und Durchtrittsreaktion zerlegen. Dabei charakterisiert der mit der kleinsten Geschwindigkeitskonstante ablaufende Prozess den Gesamtelektrodenprozess.

Formuliert man die heterogene Oberflächenreaktion als einfachen elektrochemischen Durchtrittsprozess (E - Mechanismus)



so sind k_{01} bzw. k_{02} die heterogenen Geschwindigkeitskonstanten der Hin- bzw. Rückreaktion. Charakteristisch für den reversiblen oder irreversiblen Ablauf der Elektrodenreaktion ist die Beziehung $k_0 \delta_N / D$.

Die Diffusionsschichtdicke δ_N ist von der Meßmethode und den jeweiligen experimentellen Bedingungen (z. B. Drehzahl, Tropfzeit) abhängig.

Unter der Vielzahl elektrochemischer Meßverfahren eignet sich die rotierende Scheibenelektrode in besonderer Weise zur Bestimmung heterogener Geschwindigkeitskonstanten, da die Diffusionsschichtdicke δ_N durch Änderung der Drehzahl ω in einem sehr weiten Bereich variiert werden kann.

Die maximale Geschwindigkeit des Stofftransportes v_{mt} an der Elektrodenoberfläche bezogen auf die Konzentration im Lösungsinneren ist durch die Gleichung

$$v_{mt} = (dn/dt)/c_L = D/\delta_N \quad (23)$$

gegeben. Setzt man für δ_N die von Levich für rotierende Elektroden gefundene Beziehung (Gl. 11) ein, so erhält man

$$v_{mt} = 0.62 D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (24)$$

Im elektrochemisch reversiblen Fall, bei dem die Elektrodenreaktion diffusionskontrolliert ist, muß gelten

$$k_0/v_{mt} > 1$$

Elektrochemisch irreversible Elektrodenprozesse sind entsprechend durch das Verhältnis

$$k_0/v_{mt} < 1$$

gekennzeichnet. Qualitativ können sie durch folgende Ursachen bedingt sein:

1. Durchtrittsprozesse, die mit wesentlichen Veränderungen von Bindungslängen und Bindungswinkeln am Depolarisator-molekül oder -ion verbunden sind.
2. Blockierungserscheinungen und Adsorptionsprozesse. Bei ihnen lassen sich zwei Fälle unterscheiden:
 - a) Erhöhung der Potentialbarriere, was sich in einer Erniedrigung der Austauschstromdichte j_0 bemerkbar macht.
 - b) Verkleinerung der Elektrodenfläche A durch teilweise Bedeckung. In diesem Fall bleibt j_0 gleich, unter der Annahme, daß an der rotierenden Scheibenelektrode weiterhin eindimensionale Diffusionsverhältnisse vorliegen.
3. Nachgelagerte homogene chemische Reaktionen können die Strom-Spannungskurve in ähnlicher Weise beeinflussen und eine Irreversibilität vortäuschen (z. B. bei ECE-Mechanismus)

Quantitativ läßt sich, ausgehend von Gleichung (24), eine obere Grenze abschätzen, bis zu der die Bestimmung heterogener Geschwindigkeitskonstanten an rotierenden Elektroden sinnvoll ist. Geht man davon aus, daß bis zu ω - Werten von 10^4 sec^{-1} laminare Strömungsverhältnisse vorliegen (siehe Kap. P), so errechnet sich unter Verwendung von $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ und

$v = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ für v_{mt} ein Wert von $6.2 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec}$. Unter diesen experimentellen Bedingungen werden Elektrodenprozesse mit einer heterogenen Geschwindigkeitskonstanten $k_0 \leq 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm/sec}$ Strom-Spannungskurven mit ausgeprägt irreversiblen Charakter liefern. Dagegen ergeben Durchtrittsprozesse mit k_0 - Werten $\geq 0.6 \text{ cm/sec}$ reversible Strom-Spannungskurven ($k_0/v_{mt} \geq 10$). Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Fehlerbreite für k_0 - Werte $> 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec}$ deutlich zunimmt. So sind k_0 - werte von 0.25 cm/sec mit einem Fehler von $\pm 30\%$ behaftet und sollten in ihrer Genauigkeit nicht überschätzt werden.

Die von uns mit drei Entwicklersubstanzen (H_2Q , $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$, Phe) durchgeführten Messungen wurden bei weit niedrigeren ω - Werten vorgenommen. Unter Verwendung der gemessenen Diffusionskoeffizienten (Kap. P) kann man für jede einzelne Substanz die oben angestellte Überlegung durchführen. Die berechneten v_{mt} - Werte sind aus Tab. 4, S. 49 zu entnehmen. Dabei wurde die niedrigste und höchste angewendete Drehzahl ω berücksichtigt.

Will man die an rotierenden Scheibenelektroden gemessenen Strom-Spannungskurven mit berechneten Kurven vergleichen und elektrodenkinetische Größen (k_0 , α) bestimmen, so ist es erforderlich die Gleichung für die gesamte Strom-Spannungskurve des vermutlichen Elektrodenprozesses abzuleiten. Aus dem Grad der Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Kurven lassen sich Aussagen machen, inwieweit der theoretisch berücksichtigte Gesamtelektrodenprozess die tatsächlichen Verhältnisse richtig beschreibt.

Im Falle eines einfachen Durchtrittsvorganges (E-Mechanismus)
gilt für die Strom-Spannungskurven (ϵ_0 = Normalpotential $\approx \epsilon_{1/2}$)

$$j = k_{01} c_{\text{Red}}^0 \exp \frac{\alpha z F (\epsilon - \epsilon_0)}{RT} - k_{02} c_{\text{Ox}}^0 \exp \frac{(\alpha - 1) z F (\epsilon - \epsilon_0)}{RT} \quad (25)$$

bzw. $j = k_{01}^+ c_{\text{Red}}^0 - k_{02}^+ c_{\text{Ox}}^0$

mit $k_{01}^+ = k_{01} \exp \frac{\alpha z F (\epsilon - \epsilon_0)}{RT}$ und $k_{02}^+ = k_{02} \exp \frac{(\alpha - 1) z F (\epsilon - \epsilon_0)}{RT}$

und $j = \left(\frac{D}{\delta_N} \right)_{\text{Red}} (c_{\text{Red}} - c_{\text{Red}}^0) = \left(\frac{D}{\delta_N} \right)_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}^0 \quad (26)$

mit der Randbedingung $c_{\text{Ox}} = 0$.

Setzt man Gl. (26) in Gl. (25) ein, so erhält man

(27)

$$j = \frac{c_{\text{Red}} k_{01} \exp \frac{\alpha z F (\epsilon - \epsilon_0)}{RT}}{1 + \left(\frac{\delta_N}{D} \right)_{\text{Red}} k_{01} \exp \frac{\alpha z F (\epsilon - \epsilon_0)}{RT} + \left(\frac{\delta_N}{D} \right)_{\text{Ox}} k_{02} \exp \frac{(\alpha - 1) z F (\epsilon - \epsilon_0)}{RT}}$$

oder $j = \frac{k_{01}^+ c_{\text{Red}}}{1 + \left(\frac{\delta_N}{D} \right)_{\text{Red}} k_{01}^+ + k_{02}^+ \left(\frac{\delta_N}{D} \right)_{\text{Ox}}}$

Nach Umformung ergibt sich mit $\left(\frac{\delta_N}{D} \right)_{\text{Ox}} = \left(\frac{\delta_N}{D} \right)_{\text{Red}}$

$$j = \frac{\left(\frac{D}{\delta_N} \right) c_{\text{Red}}}{\frac{D}{\delta_N k_{01}^+} + 1 + \frac{k_{02}^+}{k_{01}^+}} \quad (28)$$

Für $k_{01}^+ \longrightarrow \infty$ erhält man ($\epsilon \gg \epsilon_0$):

$$j_{\text{gr}}^{\text{diff}} = \frac{D}{\delta_N} \cdot c_{\text{Red}}$$

Geht dagegen $k_{01}^+ \longrightarrow 0$, so geht auch $j \longrightarrow 0$. ($\epsilon \ll \epsilon_0$)

Setzt man für

$$\frac{k_{02}^+}{k_{01}^+} = \frac{\exp(\alpha - 1) zF(\epsilon - \epsilon_0)/RT}{\exp(\alpha zF(\epsilon - \epsilon_0)/RT)} = \exp\left[-\frac{zF(\epsilon - \epsilon_0)}{RT}\right]$$

so erhält man

$$j = \frac{\left(\frac{D}{\delta_N}\right) c_{\text{Red}}}{\frac{D}{\delta_N k_{01}} \exp\left[-\frac{\alpha zF(\epsilon - \epsilon_0)}{RT}\right] + 1 + \exp\left[-\frac{zF(\epsilon - \epsilon_0)}{RT}\right]} \quad (29)$$

oder

$$j = j_{\text{diff}} \frac{1}{1 + \frac{D}{\delta_N k_{01}} \exp\left[\frac{\alpha zF(\epsilon_0 - \epsilon)}{RT}\right] + \exp\left[\frac{zF(\epsilon_0 - \epsilon)}{RT}\right]} \quad (29a)$$

Ist $\epsilon = \epsilon_{1/2}$ so ergibt sich

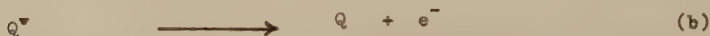
$$j = \frac{\left(\frac{D}{\delta_N}\right) c_{\text{Red}}}{2 + \frac{D}{\delta_N k_{01}}} \quad (30)$$

mit $\frac{D}{\delta_N} = v_{mt}$.

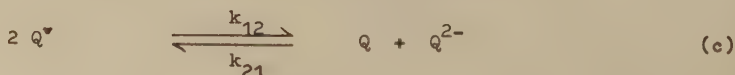
Reversibler und irreversibler Fall lassen sich folgendermaßen unterscheiden:

Ist über den gesamten Drehzahlbereich $k_{01} \gg v_{mt}$, so ist $\epsilon_{1/2} = \epsilon_0$ unabhängig von ω und j ist proportional $\omega^{1/2}$. In diesem (reversiblen) Fall erhält man bei allen ω -Werten steil ansteigende Strom-Spannungskurven mit gut ausgeprägten Grenzströmen. Die logarithmische Analyse ergibt Geraden mit einem Richtungsfaktor von 58 mV für $z = 1$ bzw. 29 mV für $z = 2$. Ist dagegen $k_{01} < v_{mt}$, so flachen die $i - \epsilon$ -Kurven mit wachsendem ω ab, das Halbstufenpotential $\epsilon_{1/2}$ verschiebt sich im Falle einer Oxidation zu immer positiveren Potentialen. Der Grenzstrom wird erst bei sehr hohen Überspannungen erreicht. j ist außerhalb des Grenzstrombereiches nicht proportional $\omega^{1/2}$ (irreversibler Fall).

L. Michaelis /78,79/ hat als erster darauf hingewiesen, daß bei den meisten organischen Redoxsystemen der Übergang von zwei Elektronen nicht gleichzeitig sondern in zwei diskreten Stufen erfolgt. Dies trifft auch bei den von uns untersuchten Entwicklersubstanzen H_2Q und H_2QSO_3H zu (siehe Kap. E). Wie unsere (/31/ und Kap. C) und von anderen Autoren /47, 86/ durchgeführte Messungen gezeigt haben, liegen H_2Q und H_2QSO_3H bei pH-Werten > 11 praktisch vollkommen dissoziiert vor. Der Gesamtelektrodenprozess stellt sich somit folgendermaßen dar:



Gleichzeitig eingestellt ist das Disproportionierungsgleichgewicht



mit $K = k_{21}/k_{12} = (Q^{\bullet})^2/(Q) \cdot (Q^{2-})$.

Analoges gilt für H_2QSO_3H .

Unter Berücksichtigung dieses Gleichgewichts ergibt sich für die gesamte Strom-Spannungskurve im reversiblen Fall folgender Zusammenhang zwischen Strom und Potential (mathematische Herleitung siehe Kap. P₁):

$$j = AFD/\delta_N \left[\frac{2 + K^{1/2} \exp \frac{F}{RT} (\epsilon_o - \epsilon)}{1 + \left[\exp \frac{F}{RT} (\epsilon_o - \epsilon) \right] [K^{1/2} + \exp \frac{F}{RT} (\epsilon_o - \epsilon)]} \right] \quad (32)$$

Es wurde angenommen, daß alle Diffusionskoeffizienten der an der Elektrodenreaktion beteiligten Spezies gleich sind.

Mit Hilfe von Gl. (32) läßt sich K ermitteln.

Ein Sonderfall liegt vor wenn $K = 4$ ist. Dann geht der Exponentialausdruck von Gl. 32 in den der Gl. 29a mit $k_{o1} \rightarrow \infty$ und $z = 1$ über:

$$j = 2 AFD/\delta_N \left[\frac{1}{1 + \exp \frac{F}{RT} (\epsilon - \epsilon_o)} \right] \quad (32a)$$

Man erhält Strom-Spannungskurven, die in der Höhe einem 2-Elektronenschritt ($z^+ = 2$) entsprechen, die logarithmische Analyse ergibt jedoch für z den Wert 1.

2. Messungen und Ergebnisse der Rechnerauswertung

Mit Hilfe eines Großrechners (CD 3300) wurden die gesamten Strom-Spannungskurven für die jeweilige Substanz nach Gleichung 29a und 32 berechnet, mit den gemessenen Kurven verglichen und die Werte für K , k_{01} und α wenn möglich bestimmt.

Die Auswertung der an Pt und Au bei pH 11.3 gemessenen H_2Q - Kurven nach Gleichung (32) ergab bei ω - Werten $< 250 \text{ sec}^{-1}$ K - Werte von 4 ± 0.5 . Wie oben gezeigt, sollten sich für diesen Sonderfall die Strom-Spannungskurven auch durch Gleichung 29a mit $z = 1$ und einem Korrekturfaktor $z^+ = 2$ in $i_{\text{diff}} = AFDc/\delta_N$ gut angleichen lassen. Das Ergebnis zeigt Abb. 4. Gemessene und nach Gl. 29a berechnete Strom-Spannungskurven stimmen über einen weiten Drehzahlbereich sehr gut überein. Auch wenn man z oder z^+ vom Rechner frei variieren ließ, wurden für z und z^+ Werte von 1.0 ± 0.05 bzw. 2 ± 0.07 errechnet.

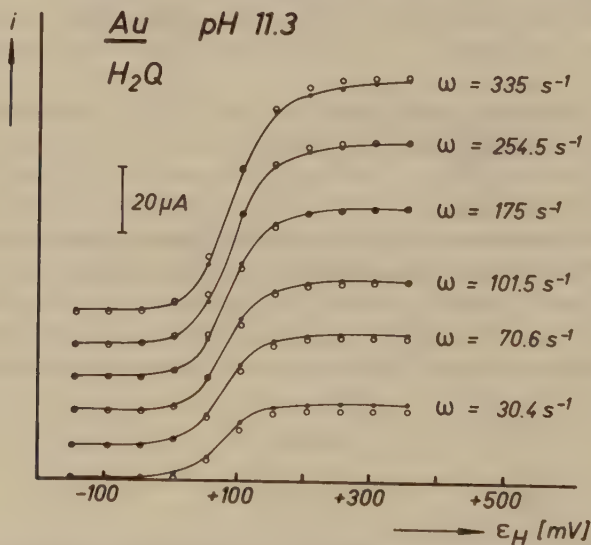


Abb. 4: Anpassung berechneter an gemessene Strom-Spannungskurven nach Gl. 29a.
 H_2Q : $c = 4.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, RDE 25°C
 Die Ordinaten bei -150 mV fallen zusammen und sind der Übersichtlichkeit halber gegeneinander versetzt aufgezeichnet.

Eine befriedigende Anpassung der gemessenen Strom-Spannungskurven von $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ über einen weiten Drehzahlbereich nach Gl. 32 war nicht möglich, da sich dieses System an allen verwendeten Elektrodenmaterialien weitgehend irreversibel verhielt. Auswertungen der bei den niedrigsten Drehzahlen erhaltenen reversiblen Strom-Spannungskurven ergaben als Semi-chinongleichgewichtskonstante K einen Wert von 40 ± 1.5 . Dieses Ergebnis befindet sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von Bishop und Tong /86/ an einer Strömungsapparatur gemessenen Wert $K = 41$.

Die aus der Kurvenanpassung nach Gl. 29a (Abb. 5) ermittelten elektrodenkinetischen Werte k_{01} und α sind mit gewisser Zurückhaltung zu betrachten, da die Strom-Spannungskurven von $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ nicht mit der gleichen Berechtigung nach Gl. 29a ausgewertet werden dürfen wie jene von H_2Q ($K = 4$). Dies begründet wahrscheinlich auch die Abweichung des Durchtrittsfaktors $\alpha = 0.34$ vom "Idealwert" 0.5 (vergl. Tab. 4, S. 49).

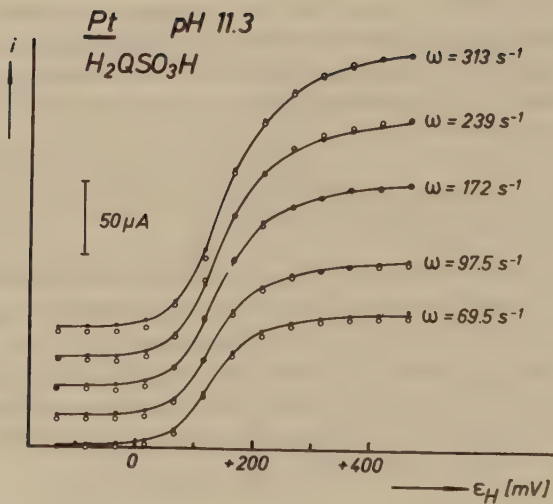


Abb. 5: Anpassung berechneter an gemessene Strom-Spannungskurven nach Gl. 29a bei verschiedenen Drehzahlen der RDE.

H₂QSO₃H: $c = 9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ 25°C

● Meßpunkte
 ○ berechnete Werte
 Ordinate vergl. Abb. 4

Wie Brdicka /84/ zeigte, ist es prinzipiell möglich die Gleichgewichtskonstante K auch aus polarographischen Messungen zu bestimmen.

H_2Q und H_2QSO_3H werden an der Quecksilbertropfelektrode reversibel oxidiert. Die Höhe des Grenzstromes i_d entspricht bei beiden Substanzen in guter Näherung einem 2-Elektronenschritt. Die aus der logarithmischen Analyse der Strom-Spannungskurven erhaltenen Richtungsfaktoren $d\epsilon / d \ln(i_d - i) / i = RT/zF = \beta$ nehmen in beiden Fällen mit steigendem pH - Wert zu. (siehe Tab. 3). Dieses Verhalten ist kennzeichnend für einen Reaktionsmechanismus, in dem ein Semichinon reversibel dismutiert und gleichzeitig Protonierungsgleichgewichte vorliegen /85/.

Tab. 3: pH-Abhängigkeit der aus der logarithmischen Analyse der Strom-Spannungskurven erhaltenen Richtungseffizienten $d \lg [(i_d - i) / i] / d\epsilon = \beta$ und nach Gl. 33 berechnete Semichinon-Gleichgewichtskonstanten K für H_2Q und H_2QSO_3H . (Hg-Tropfelektrode)

H_2Q :					
pH	10.2	10.6	11.3	12	13
$\beta [mV]$	36	40	50	52	58
K	8.1	4.7	5.0	3.2	3.7
H_2QSO_3H :					
pH	7.5	9.3	10.2	11.3	
$\beta [mV]$	31	40	55	70	
K			57	40	

Unter Zugrundelegung des auf S.42 angegebenen Reaktionsablaufes und Berücksichtigung der Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 (siehe Tab. 1) lassen sich die Gleichgewichtskonstanten K für H_2Q und H_2QSO_3H nach folgender Gleichung /85/ berechnen:

$$K = 4 \left(\frac{\beta/\text{Volt}}{0.029} - 1 \right)^2 \left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1 \right) \quad (33)$$

Aus Gl. 33 ergibt sich für H_2Q im pH-Bereich von 10.6 - 13 K zu 4.2 ± 0.8 /85/ (siehe Tab. 3). Dieser Wert befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem an der RDE erhaltenen Wert. Auch Eigen und Mitarbeiter /83/ fanden für $K = 4.7$. Allerdings haben sie die Konzentrationsminderung des p-Benzochinons, die durch eine reversible Adduktbildung mit den Hydroxylionen eintritt, nicht berücksichtigt. Dies taten erst Bishop und Tong /86/, die aus Messungen an einer schnellen Strömungsapparatur einen korrigierten Wert von $K = 4.2$ erhielten.

Eine Berechnung von K für H_2QSO_3H nach Gl. 33 war aus den polarographischen Messungen nur mit Einschränkungen möglich, da diese Substanz bei um etwa 50 mV positiver liegenden Potentialen oxidiert und die Ausbildung eines Grenzstromes bei pH-Werten > 11.3 durch beginnende Quecksilberauflösung beeinträchtigt wird. Mit dem bei pH 11.3 erhaltenen Richtungsfaktor $\beta = 70$ mV wurde nach Gl. (33) ein K -Wert von 40 errechnet. Dieses Ergebnis befindet sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Ergebnissen an der rotierenden Pt-Elektrode, wo eine exakte Auswertung der Strom-Spannungskurven bei pH-Werten > 11.3 möglich ist.

Ein Vergleich der heterogenen Geschwindigkeitskonstanten k_{01} mit der dazugehörigen Geschwindigkeit des Stofftransportes v_{mt} zeigt (Tab. 4), daß die mit H_2Q und Phe an glatt polierten Edelmetallelektroden bei pH 11.3 erhaltenen Strom-Spannungskurven einen weitgehend reversiblen Charakter besitzen. Dies geht auch eindeutig aus den Abbildungen 4 und 6 hervor.

Tab. 4: Zusammenstellung der aus den Strom-Spannungskurven nach Gl. 29 ermittelten elektrodenkinetischen Größen (k_{01} , α) und ihre Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial (pH 11.3)

	$v_{mt} [\text{cm/sec}]$		$k_{01} [\text{cm/sec}]$	α
	$\omega = 19 \text{ s}^{-1}$	$\omega = 324 \text{ s}^{-1}$		
H_2Q	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$ (Au-Elektrode)	0.52
$\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$7.1 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$ (Pt-Elektrode)	0.34
$\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$			$k_{01} \ll 10^{-3}$ (Au-Elektrode, pH 9.3)	
Phe	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$ (Au-Elektrode)	0.50

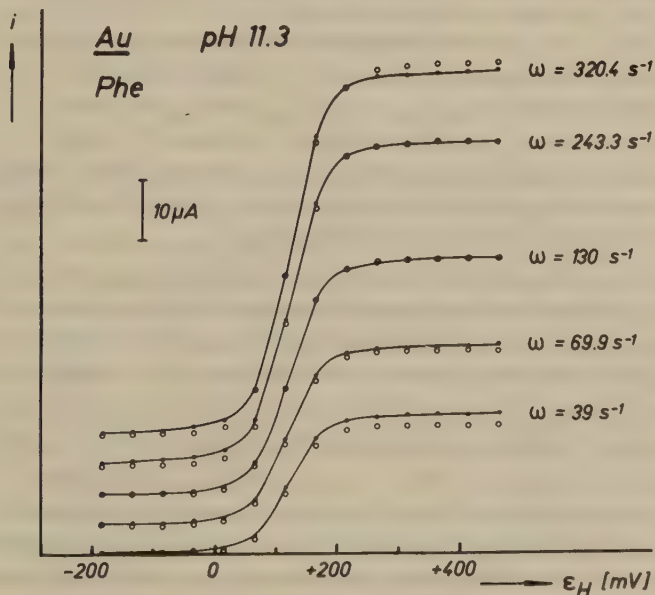


Abb. 6: Anpassung berechneter an gemessene Strom-Spannungskurven nach Gl.29a bei verschiedenen Drehzahlen an der RDE.

Phe: $c = 9.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 25°C

● — ● Meßpunkte, ○ berechnete Werte

Ordinate vergl. Abb. 4

Die Kurven zeigen ausgeprägte Grenzströme und $\epsilon_{1/2}$ ist sowohl bei Phe als auch H_2Q unabhängig von ω . Nur bei den höchsten angewendeten Drehzahlen kann bei H_2Q und Phe eine kaum merkbare Abflachung der Kurven im Grenzstrombereich beobachtet werden, was gut verständlich ist, da das Verhältnis k_{01}/v_{mt} kleiner wird (vergl. Tab. 4). Verglichen mit H_2Q ist das Redoxsystem Phe/Phe^{*} der reversiblere Elektrodenprozess. Die für diese beiden Elektrodenreaktionen erhaltenen Durchtrittsfaktoren α von 0.52 für H_2Q bzw. 0.50 für Phe/Phe^{*} sind vernünftig, da α -Werte theoretisch nach unten bzw. oben durch 0 und 1 begrenzt sind, praktisch zwischen 0.3 und 0.7 liegen sollten.

H_2Q zeigte besonders an Au und Ag bei pH-Werten < 10 eine deutliche Abnahme der Reversibilität (siehe Abb. 19 Kap. H). Auch frühere H_2Q - Messungen /31/ mit der Dreiecksspannungsmethode bei pH 10.2 ergaben Strom-Spannungskurven mit irreversiblen Charakter. Der anodische Spitzenstrom wurde mit zunehmender Potentialänderungsgeschwindigkeit v schnell kleiner. Der Potentialabstand $(\epsilon_p)_{anod} - (\epsilon_p)_{kath}$ betrug bei niedrigster v (0.02 V/s) 60 mV und nahm mit steigender v schnell zu, bis bei $v = 1.35$ V/s ein Wert > 200 mV erreicht wurde. Beide Beobachtungen sind zuverlässige Kriterien für elektrochemisch irreversibles Verhalten (siehe Kap. B)

Hier muß berücksichtigt werden, daß die Erniedrigung des Spitzenstromes mit steigendem v zumindest teilweise auch auf die mit der Durchtrittsreaktion im Gleichgewicht stehenden Disproportionierungsreaktion zurückzuführen ist. (siehe Kap. F)

Auch beim Phenidon haben wir eine dem Primärschritt der Oxidation nachgelagerte Disproportionierung, die allerdings sehr viel langsamer abläuft. Diese nachgelagerte Reaktion macht sich, wie aus Abb. 6 ersichtlich, verständlicherweise bei den niedrigsten Drehzahlen in der Form bemerkbar, daß der gemessene Grenzstrom etwas höher ist als der für einen reinen E-Mechanismus zu erwartende. Bei höheren ω -Werten hat die Disproportionierung keinen Einfluß auf die Strom-Spannungskurven.

Parameter: ω (sec⁻¹)

Au-Elektrode

pH = 11.3 24°C

$5.5 \cdot 10^{-4}$ m Phe

0,25 mA/cm²

236
202
139
130
99,5
77,5
60

0

+500

E_H [mV]

Abb. 7: Gesamtstromspannungskurve von Phenidon.
(Ordinate vergl. Abb. 4)

Im Gegensatz zur elektrochemischen Oxidation des Phenidons an der Quecksilbertropfelektrode ist an der Pt- und Au-Scheibenelektrode eine anodische Erhöhung des Potentials möglich, ohne Oxidation und Auflösung des Elektrodenmaterials befürchten zu müssen. Zusätzlich zur bereits erwähnten ersten Phenidon-Oxidationsstufe ist bei Potentialen $\approx +600$ mV eine zweite anodische Stufe zu beobachten, die bei niedrigen Drehzahlen und Potentialen $\approx +730$ mV in eine dritte Stufe übergeht (Abb. 7), wie es schon Castellán /49/ und andere Autoren beschrieben haben /50, 51/.

Die zweite Stufe entspricht in erster Näherung ebenfalls einem 1-Elektronenschritt, sie ist jedoch vollkommen irreversibel. Insgesamt handelt es sich also um zwei aufeinanderfolgende 1-Elektronenschritte, die durch die Oxidation des Phenidons über das Radikal zum Hydroxypyrazol zu verstehen sind.

Die dritte Stufe wurde in den erwähnten Arbeiten noch nicht erklärt. Die geringe Stufenhöhe und das sehr positive Abscheidungspotential machen wahrscheinlich, daß es sich um die Oxidation eines Polymeren handelt, wie es von Vogel /52/ beschrieben wurde.

Besonders an Au tritt nach mehrmaligem Durchlauf der gesamten Phenidon-Strom-Spannungskurve eine Passivierung der Elektrodenoberfläche auf, die sich durch eine starke Abnahme aller drei Stufen bemerkbar machte. Wie sich aus den Grenzströmen der 1. Stufe in Abb. 7 berechnen läßt, nimmt das Verhältnis zwischen gemessenem und theoretisch zu erwartendem Grenzstrom in der Reihenfolge der hintereinander aufgenommenen Kurven ab ($i_{\text{gem}}/i_{\text{ber}} = 0.98$ bei $\omega = 60 \text{ sec}^{-1}$ und $i_{\text{gem}}/i_{\text{ber}} = 0.74$ bei $\omega = 236 \text{ sec}^{-1}$). Diese Passivierung muß auf eine Filmbildung durch Endoxidationsprodukte (Polymere) zurückgeführt werden, wie sie auch Lorenz /53/ an SnO_2 - Elektroden feststellte.

Orientierende Messungen mit Phenidon an einer rotierenden Graphitelektrode ergaben im Gegensatz zu den Resultaten an den von uns verwendeten Edelmetallelektroden für die erste Oxidationsstufe irreversible Strom-Spannungskurven. Galus und Adams /80/ konnten bei ihren Messungen mit den Redoxsystemen $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ebenfalls eine deutliche Zunahme der Irreversibilität an Graphitelektroden im Vergleich zu Pt beobachten.

Wie aus Tab. 4, Zeile 2 hervorgeht, verhielt sich $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ an Pt im Gegensatz zu H_2Q und Phe schon bei pH 11.3 teilweise irreversibel. Das Verhältnis $k_{01}/v_{\text{mt}} \leq 1$ für $\omega > 200 \text{ sec}^{-1}$ zeigt dies deutlich.

Vollkommen irreversibel verhielt sich $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ schließlich bei pH 9.3 an der Goldelektrode. Bei höheren ω - Werten konnte selbst durch starke Erhöhung der anodischen Überspannung der Grenzstrombereich nicht erreicht werden. So war eine Anpassung der gemessenen Kurven mit theoretisch berechneten Kurven nur im niedrigsten Drehzahlbereich möglich. Es ließ sich ein k_{01} - Wert $< 10^{-3} \text{ cm/sec}^{-1}$ abschätzen.

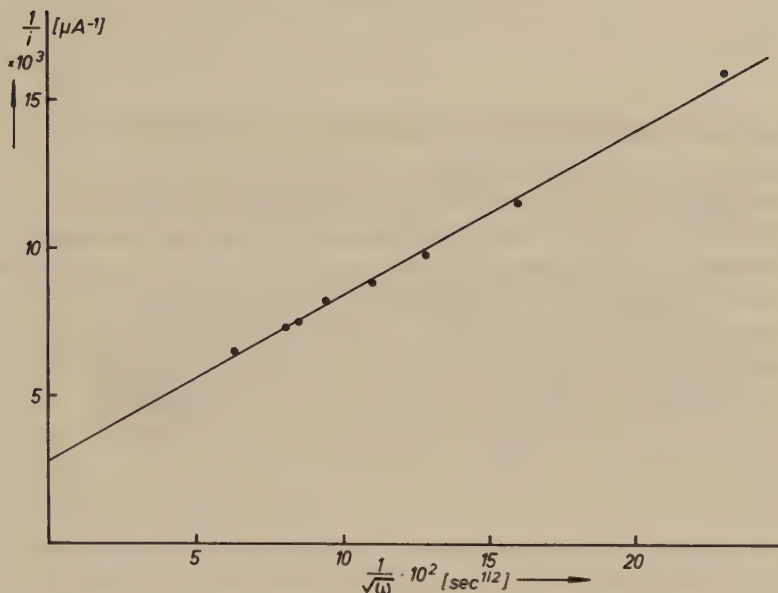


Abb. 8: Abhängigkeit des reziproken Stromes von der reziproken Drehzahl für Hydrochinonmonosulfonsäure bei festem Potential ($E_H = + 590\text{mV}$)

Rotierende Au-Elektrode, pH 9.3 25°C $c = 2.3 \cdot 10^{-3}\text{M}$

Wie aus Abb. 8 ersichtlich, besteht bei $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ zwischen $1/i$ und $1/\omega^{1/2}$ ein linearer Zusammenhang. Dies beweist nach der Methode von Frumkin und Tedoradse /54/ eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich der Ausgangssubstanz, wie es auch die Reaktionsgleichung nahelegt. Für eine Reaktion 1. Ordnung gilt nämlich bei festem Potential und gegebenem ω : $i = k \cdot c_\omega$ wo c_ω die Konzentration der reagierenden Substanz an der Elektrodenoberfläche bedeutet. Der diesem Potential entsprechende kinetische Grenzwert des Stromes liegt vor, wenn c_ω der Konzentration im Lösungsinnen gleich wird: $i_\infty = k \cdot c_L$. Die Größe i_∞ kann aus der Ordinate des Schnittpunktes der extrapolierten $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ - Geraden mit der Ordinatenachse bestimmt werden, die $1/i_\infty$ gleich ist (Abb. 8). Aus diesen Werten läßt sich nach Frumkin und Tedoradse /54/ die Reaktionsordnung berechnen. Es ergab sich ein Wert von $1.04 = 1$.

Aus dem Ordinatenabschnitt läßt sich weiter $k_O^+ = i_\infty / zF\alpha_L$ berechnen, wobei außerdem gilt $i_\infty = zF\alpha_L k_O^+$ mit $k_O^+ = k_O \cdot \exp \frac{zF\epsilon}{RT} (\epsilon - \epsilon_O)$. k_O^+ ist somit potentialabhängig und entspricht nicht der nach der Butler-Volmer-Gleichung definierten potentialunabhängigen heterogenen Geschwindigkeitskonstanten k_O (vergl. S. 40ff.). Mit dem in Kap. D2, Tab. 4 erhaltenen Durchtrittsfaktor $\alpha = 0.34$ ergibt sich ein k_O -Wert von $5 \cdot 10^{-6}$ cm/sec, der auf den extrem irreversiblen Charakter der Durchtrittsreaktion bei der Oxidation der Hydrochinonmonosulfonsäure an der Au-Elektrode hinweist.

E. Oxidationsverhalten von Na_2SO_3 an Gold und Platin

1. Anodisches Verhalten der Meßelektroden im Leerelektrolyten (0.1n Na_2CO_3 , pH 11.3)

Kathodische Wasserstoff- und anodische Sauerstoffbelegung bzw. Oxidbildung an Edelmetallelektroden können die Durchtrittsreaktion des Depolarisators entscheidend beeinflussen, besonders wenn sein Redoxpotential im Bereich dieser Vorgänge liegt. Für die elektrochemische Oxidation des Natriumsulfits ist dies der Fall. Deswegen ist es notwendig das anodische Verhalten der Au- und Pt-Elektrode in alkalischem Elektrolyten (0.1n Na_2CO_3 , pH 11.3) zu untersuchen.

An einer glatt polierten, vor der Messung kathodisch-anodisch aktivierten, rotierenden Au-Elektrode erhält man im Leerelektrolyten auf anodischer Seite bei etwa + 750 mV bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode eine kleine Stufe und nach Potentialumkehr eine kathodische Spitze, deren Maximum bei etwa + 350 mV liegt (Abb. 9). Die Höhe beider Stufen ist unabhängig von der Drehzahl. Außerdem ergeben Messungen mit der Dreieckspannungsmethode, daß der gemessene Leerstrom mit steigender Potentialänderungsgeschwindigkeit linear zunimmt. Dieses Verhalten steht im Einklang mit einer elektrochemischen Reaktion, die weder durch Diffusion noch durch Konvektion kontrolliert ist. Die beobachteten Stufen müssen daher auf anodischer Seite einer Sauerstoffbelegung und Oxidbildung, auf kathodischer Seite der Reduktion des Oxidfilms zugeschrieben werden. Die Lage von anodischer und kathodischer Stufe zueinander spiegelt die starke Irreversibilität der Oxidschichtbildung an Au-Elektroden wieder.

Ein weiterer experimenteller Beweis für eine Oxidbildung an Edelmetallelektroden sind die an einer Graphitelektrode erhaltenen Strom-Spannungskurven, die im Leerelektrolyten weder anodische noch kathodische Stufen aufweisen. Will und Knorr /55/ konnten in einer ausführlichen Untersuchung zum Mechanismus der Oxidbildung an Edelmetallelektroden zuerst zeigen, daß sich schnelle, instationäre elektrochemische Meßverfahren, wie die

Dreieckspannungsmethode, in hervorragender Weise zum Studium von Oberflächenprozessen eignen. Die von uns mit dieser Methode erhaltenen Strom-Spannungskurven zeigten, daß die Oxidbildung an Gold entsprechend den 3 zu beobachtenden Spitzen in 3 Stufen ablaufen muß. Diese 3 Spitzen müssen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Lee /56/ der Oxidation von Au zu Au_2O , AuO und Au_2O_3 zugeordnet werden. Die Potentialverschiebung sowohl der kathodischen als auch der anodischen Stufen beträgt etwa 60 mV/pH.

Polarisiert man die Au-Elektrode bei pH 11.3 zu Potentialwerten $> +1000$ mV, so nimmt der gemessene Strom rasch zu. An der Elektrodenoberfläche ist die Entstehung kleiner Gasblasen zu beobachten, die auf die kräftig einsetzende Sauerstoffentwicklung zurückgeführt werden müssen. Nach Potentialumkehr wird die kathodische Spitze um etwa 150 mV zu negativeren Werten verschoben und bei -100 mV tritt zusätzlich eine zweite kathodische Spitze auf. Dieser Kurvenverlauf zeigt zweierlei:

1. Die bei höheren anodischen Potentialen gebildete Oxidschicht ist schwerer reduzierbar, sodaß die Reduktionsspitze zu negativeren Potentialen verschoben wird.
2. Der bei hohen anodischen Potentialen gebildete Sauerstoff ist relativ fest gebunden und wird erst bei sehr negativen Potentialen reduziert, was die zweite auftretende kathodische Spitze beweist.

Auch die an der Pt-Elektrode im Leerelektrolyten (pH 11.3) erhaltenen Strom-Spannungskurven zeigen eine ausgeprägte anodische Stufe mit einem leichten Maximum bei etwa + 360 mV bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode. Diese Stufe liegt somit im Bereich des von Latimer /58/ für das Redoxpaar $\text{Pt} - \text{Pt}(\text{OH})_2$ angegebenen Standardpotentials von + 285 mV (vs. NHE). Wie schon an der Goldelektrode weisen auch hier Auf- und Abbau der Oxidschicht eine starke Irreversibilität auf, was aus der Lage des ausgeprägten Reduktionsmaximums bei etwa -40 mV hervorgeht.

2. Besonderheiten der anodischen Sulfitoxidation

Den Einfluß der Goldoxidbildung auf die Sulfitoxidation veranschaulicht Abb. 10. Bei anodischer Polarisierung steigt der Strom, wie ein Vergleich mit der Leerkurve zeigt, nur bis zu dem Potentialwert an, bei welchem vollständige oxidische Bedeckung der Elektrodenoberfläche vorliegt. Der Strom erreicht nicht den an unblockierten rotierenden Elektroden zu erwartenden Diffusionsgrenzstrom, sondern es entsteht ein scharfes Maximum, der Strom fällt bis zu einem Minimalwert ab, der unabhängig von der Elektrodendrehzahl ist, aber linear mit der SO_3^{2-} -Konzentration zunimmt. Dieses Verhalten weist auf einen Elektrodenvorgang hin, der nicht diffusionskontrolliert ist. Es liegt eine vollkommen blockierte Elektrodenoberfläche vor. Die Zunahme des Stromes im Minimum mit steigender SO_3^{2-} -Konzentration läßt sich als eine Veränderung der Oxidschicht durch eingebautes oder adsorbiertes SO_3^{2-} oder SO_4^{2-} deuten.

Nach Umkehr der Polarisationsrichtung von anodischer in kathodische Richtung, tritt Hysterese auf, das heißt der Strom bleibt praktisch konstant (Abb. 10). Erst wenn die Spannung unter die in der Leerkurve auftretende kathodische Spitze bei etwa +350 mV gesenkt wird, wo die Reduktion des Oxids stattfindet, läßt sich die anodische Sulfitspitze reproduzieren. Die kathodische Spitze nimmt nach Zugabe von SO_3^{2-} leicht ab, was durch eine mögliche langsame Reduktion von Goldoxiden durch Sulfit erklärt werden kann.

Unterbricht man den anodischen Potentialvorschub bereits ganz zu Beginn der Sulfitstufe und registriert dann den Strom bei konstantem Potential zwei Minuten lang, so ist keine Stromabnahme zu beobachten, was auf die gleichbleibende Elektrodenaktivität zurückgeführt werden muß. Führt man das gleiche Experiment auf halber Höhe der Sulfitspitze durch, so ist nach zwei Minuten eine deutliche Stromabnahme zu bemerken, die anfangs relativ schnell abläuft, dann aber praktisch auf einem Grenzwert stehenbleibt. Dies läßt sich nur so verstehen, daß man eine allmähliche Passivierung der Elektrodenoberfläche durch eine wachsende Oxid-

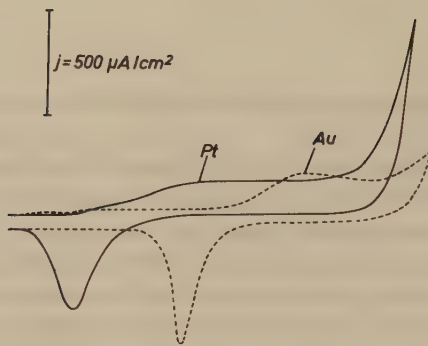


Abb. 9

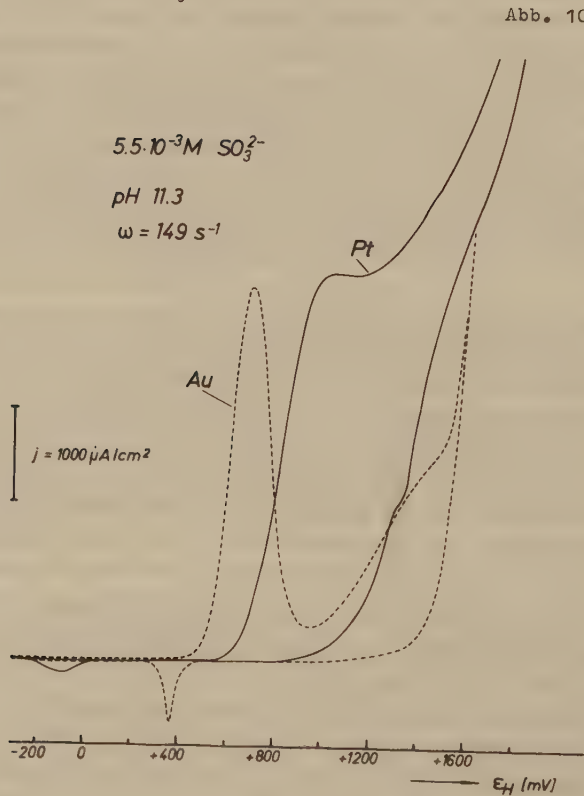


Abb. 10

Abb. 9: Strom-Spannungskurven im Leerelektrolyten ($0.1 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$, $\text{pH} 11.3$)
Rotierende Scheibenelektrode; $dE/dt = 100 \text{ mV/sec}$.

Abb. 10: Strom-Spannungskurven von Sulfite bei 25°C .

Beide Abbildungen auf die gleiche Abszisse bezogen.

schicht annimmt. Dieser Effekt ist beim Potential der Sulfit-spitze am stärksten. Hier fällt der Strom innerhalb von ca. 5 Minuten auf das Minimum der Strom-Spannungskurve ab. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß mit höheren Drehzahlen i steigt und damit während der Meßzeit stärker absinkt als bei niedrigem ω .

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit von anderen Autoren /59,60/ gemachten Beobachtungen, So erhielten Bauman und Shain /59/ bei der Oxidation von Fe^{2+} in 1 M HClO_4 eine scharf ausgeprägte Stromspitze beim Potential vollständiger oxidischer Bedeckung der Gold-elektrode. Die Passivierung der Elektrodenoberfläche wurde erst nach kathodischer Reduktion des Oxidfilms aufgehoben.

Auch eine neuere Arbeit von Strafelda und Krofta /61/, auf die später noch näher eingegangen werden soll, bestätigt den passivierenden Einfluß von oxidbedeckten Edelmetallelektroden auf die Sulfitoxidation.

Daß der Mechanismus der Sulfitoxidation an Gold kompliziert abläuft, zeigt die Abhängigkeit des gemessenen Spitzenstromes i_p einerseits von der Umdrehungsgeschwindigkeit ω und andererseits von der Sulfitkonzentration.

Trägt man den gemessenen Spitzenstrom i_p gegen $\omega^{1/2}$ auf, so ergibt sich kein linearer Zusammenhang, sondern es tritt besonders bei höheren Sulfitkonzentrationen ein Grenzwert des Stromes auf. Dies spricht zunächst für eine stark irreversible Durchtrittsreaktion, was durch den aus der logarithmischen Analyse des ansteigenden Kurventeils gewonnenen Richtungsfaktor von 83 mV gestützt wird. Auch in diesem Fall sollte jedoch direkte Proportionalität zwischen Strom i und Depolarisatorkonzentration bestehen. Prüft man diese Abhängigkeit im Falle der Sulfitoxidation am Gold, so erhält man keine direkte Proportionalität, sondern der gemessene Spitzenstrom liegt besonders bei höheren Konzentrationen ($c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) und Drehzahlen ganz erheblich unter dem für einen 2-Elektronenschritt zu erwartenden Diffusionsgrenzstrom. (Zur Berechnung wurde der Diffusionskoeffizient des Sulfats $D = 1.08 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ verwendet /62/.)

Das Verhältnis $i_p/i_{ber.}$ war in allen von uns an der Au-Elektrode durchgeführten Messungen < 1 . Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, wurden bei niedriger Drehzahl und niedrigen Sulfitkonzentrationen die höchsten Werte erreicht. Mit steigender Drehzahl und Konzentration nahm der Quotient $i_p/i_{ber.}$ ab und erreichte bei $\omega = 234 \text{ s}^{-1}$ und $C_{SO_3^{2-}} = 1.14 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ schließlich einen Wert von 0.19.

Tab. 5 : Quotienten $i_p/i_{ber.}$ an Gold und Platin bei verschiedenen Sulfitkonzentrationen und Drehzahlen pH 11.3

$C_{SO_3^{2-}}$	0.57	1.7	3.4	5.7	11.4	$\cdot 10^{-3} \text{ M}$
$(i_p/i_{ber.}) \text{ Au}$	0.85	0.77	0.73	0.58	0.57	} $\omega = 18.8 \text{ s}^{-1}$
$(i_p/i_{ber.}) \text{ Pt}$	0.72	0.71	0.65	0.60	0.52	
$(i_p/i_{ber.}) \text{ Au}$	0.45	0.38	0.33	0.26	0.19	} $\omega = 234 \text{ s}^{-1}$
$(i_p/i_{ber.}) \text{ Pt}$	0.51	0.43	0.35	0.31	0.25	

Elektrodenvorbehandlung: 2 Minuten bei -0.6 V kathodisch vorpolarisiert.

Die in Tab. 5 angegebenen Werte sollen vor allem den Einfluß von SO_3^{2-} -Konzentration und Drehzahl auf den Quotient $i_p/i_{ber.}$ veranschaulichen. Die absoluten Zahlen müssen jedoch streng einer ganz bestimmten Elektrodenaktivität zugeordnet werden, die wiederum entscheidend von der Elektrodenvorbehandlung abhängig ist. So liegt der gemessene Sulfitstrom an anodisch stark vorpolarisierten Elektroden, die anschließend nicht ausreichend kathodisch reduziert wurden, niedriger als an längere Zeit kathodisch vorbehandelten, praktisch oxidfreien Oberflächen. In letzterem Falle (der z. B. in Abbildung 10 verwirklicht war) ergab sich nach etwa 5-minütiger kathodischer Vorbehandlung bei $\omega = 149 \text{ s}^{-1}$ und einer Sulfitkonzentration von $5.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ein Quotient $i_p/i_{ber.}$ von 0.46, der höher liegt als der aus der Tab. 5 zu erwartende Wert ($i_p/i_{ber.} \approx 0.37$).

Polarisiert man die Au-Elektrode in sulfithaltiger Lösung bis zum anodischen Potential beginnender Sauerstoffentwicklung, so erhält man eine weitere anodische Stufe, die im Leerelektrolyten nicht auftritt. Eine genauere Analyse dieser Stufe aus Messungen mit der Dreieckspannungsmethode ergab, daß die Stufenhöhe in erster Näherung proportional mit $v^{1/2}$ ansteigt. Dieses Verhalten ist kennzeichnend für einen diffusionskontrollierten Elektrodenprozess. Offensichtlich wird die durch die oxidische Bedeckung der Au-Elektrode verursachte Durchtrittshemmung bei größeren Überspannungen teilweise beseitigt und die anodische Sulfitoxidation kann wieder ablaufen.

Bei $v > 700$ mV/s nimmt der Quotient $i/v^{1/2}$ leicht ab, was auf den irreversiblen Charakter der Elektrodenreaktion hinweist.

Will man die Gesamtheit der Meßergebnisse an Au in Einklang bringen, so läßt sich folgendes sagen:

Die SO_3^{2-} -Oxidation wird durch Oxidschichtbildung verhindert. Nach der Wegdiffusion des entstandenen Sulfats kommt es zu einem Anstieg der SO_3^{2-} -Konzentration an der Elektrodenoberfläche, bzw. einer SO_3^{2-} -Adsorption auf der gebildeten dünnen Oxidschicht. Wie die 2. Stufe zeigt, wird der hohe Durchtrittswiderstand dieser Schicht erst bei wesentlich positiveren Potentialen beseitigt. Die Potentialverschiebung zwischen 1. (Spitze) und 2. Stufe ist ein Maß für den Widerstand der Schicht. Die Beobachtung, daß die Spitze einerseits mit steigender SO_3^{2-} -Konzentration zunimmt, andererseits aber unabhängig von ω ist, läßt eine SO_3^{2-} -Oxidation an einer porösen Oxidschicht, in die SO_3^{2-} -Ionen eingebaut sind, vermuten. Inwieweit eine $[\text{Au}(\text{SO}_3^{2-})_2]^{3-}$ -Komplexbildung stattfindet, kann anhand unserer Messungen nicht entschieden werden.

Diese Adsorptionsprozesse sind von großer Bedeutung, da sie die Durchtrittsreaktion eines gleichzeitig im Elektrolyten befindlichen zweiten Depolarisators ebenfalls entscheidend beeinflussen können. Verschiedene Autoren / 63-66/ weisen auf Blockierungserscheinungen an Elektroden durch Anionenadsorption hin. So beobachteten Anson und Schultz /63/ eine starke Durchtrittshemmung der Oxalsäureoxidation in Anwesenheit von Chlorid- und

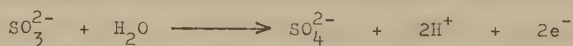
Thiocyanat-Ionen.

Auch Mairanovskii, Klynkina und Frumkin /64/ weisen auf den hemmenden Einfluß bei der Chininoxidation durch Chloridionen hin. Balaschova /65/ zeigt am Beispiel der Adsorption verschiedener Anionen (Cl^- , Br^-), daß die ursprünglich fest adsorbierten Anionen die Sauerstoffadsorption verlangsamen, aber umgekehrt zuerst adsorbierter Sauerstoff die Anionenadsorption erschwert.

Eine merkliche SO_4^{2-} -Adsorption konnte in den zitierten Arbeiten dagegen nicht nachgewiesen werden.

Insgesamt muß man die Passivierung als komplexen Vorgang verschiedener Prozesse auffassen, wie Auflösung des Metalls, Bedeckung durch eine passivierende Oxidschicht und Verdrängung des Sauerstoffs durch Anionenadsorption /66/.

Über den eigentlichen Mechanismus der Sulfitoxidation kann wegen der Kompliziertheit der an der Elektrodenoberfläche ablaufenden Prozesse keine Aussage gemacht werden. Strafelda und Krofta /61/ kommen in einer neueren Arbeit über die anodische Oxidation des Sulfits in saurerer Lösung (0.5 M H_2SO_4) zu dem Schluß, daß es sich um einen 2-Elektronenschritt gemäß folgender Reaktionsgleichung handelt:



Neben Gold- und Platinelektroden, an denen sie qualitativ die gleichen Ergebnisse wie wir beobachteten (Strommaximum, Höhe des Stromes entspricht keinem 2-Elektronenschritt) verwendeten sie bei ihren Messungen eine gut leitende PbO_2 -Elektrode. Hier erhielten sie an einer rotierenden Scheibenelektrode einen Grenzstrom, der einem 2-Elektronenschritt entspricht. Die Behauptung, daß die Gestalt der Strom-Spannungskurven in alkalischer Lösung sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von Sulfit exakt gleich sind, ist sicherlich unrichtig, wie unsere Meßergebnisse eindeutig beweisen.

Die von Glasstone und Hickling /67/ in einer älteren Arbeit diskutierte Bildung von Dithionat als Zwischenprodukt der elektrochemischen Sulfitoxidation scheint sehr fragwürdig zu sein, da wir zeigen konnten, daß sich präparativ hergestelltes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ in alkalischer Lösung (pH 11.3) elektrochemisch vollkommen inaktiv verhält.

Die an Pt durchgeführten Messungen mit Sulfit bestätigen prinzipiell die Ergebnisse am Gold. Auch hier stieg der Strom bis zu einem Grenzwert an, der im Gegensatz zum Gold aber nur in ganz geringem Maße als Maximum ausgeprägt war. Nach Potentialumkehr ergab sich auch hier eine starke Hysterese, die auf eine oxidische Blockierung der Elektrodenoberfläche hinweist.

Ein zusätzlicher Hinweis für die Kompliziertheit der bei der Sulfitoxidation ablaufenden Prozesse an der Elektrodenoberfläche ergibt sich aus der Verschiedenheit der Redoxpotentiale an Gold und Platin wie Abb. 10 zeigt.

Diese Ergebnisse lassen sich verstehen, wenn man an Gold zu Beginn der Sulfitoxidation eine praktisch oxidfreie Oberfläche annimmt, auf der nach Erreichen eines bestimmten anodischen Potentials sehr rasch eine Oxidschicht wächst, die die Durchtrittsreaktion vollkommen verhindert, während an Pt bei bereits weniger anodischen Potentialen eine dünne Oxidschicht mit hohem Widerstand gebildet wird (vergl. Abb.9), deren Dicke nicht zunimmt.

Auch für die Blockierungerscheinungen durch Oxidschichtbildung am Platin lassen sich in der Literatur /68-70/ vielfach Hinweise finden.

Wie man aus Tab. 5 entnehmen kann, ist der Quotient i_p/i_{ber} auch am Pt immer kleiner als 1. Mit zunehmender Sulfitkonzentration und Drehzahl nimmt er jedoch nicht in so großem Maße ab wie am Au. Dies darf als Hinweis für eine schwächere Sulfitadsorption gewertet werden, sodaß die Durchtrittsreaktion nicht so stark gehemmt ist. Ein weniger blockierender Einfluß der Pt-Oxidbildung kann für diesen Effekt nicht verantwortlich gemacht werden, da die Werte i_p/i_{ber} bei niedrigen Sulfitkonzentrationen

und Drehzahlen kleiner sind als die am Gold gemessenen. Eventuell spielt am Gold die bevorzugte Bildung eines Komplexes mit SO_3^{2-} als Anion eine wichtige Rolle.

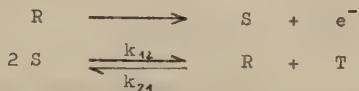
Die Sulfitadsorption an Pt wurde auch in einer neueren Arbeit von Untereker und Bruckenstein /71/ experimentell mit Hilfe einer rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode bewiesen.

Versuche die Sulfitoxidation auch an der Silberelektrode zu beobachten schlugen fehl, da die anodische Auflösung dieser Elektrode schon bei weit negativeren Potentialen als an Au und Pt eintritt und daher eine Sulfitstufe nicht mehr beobachtet werden konnte.

F. Messung der Semichinonbildungsgeschwindigkeitskonstanten an der rotierenden Scheibe

1. Theorie

Schließt sich der elektrochemischen Primäroxidation des Depolarisators eine homogene Disproportionierungsreaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{21} an, so ergibt sich folgendes Schema:



Die Geschwindigkeitskonstante k_{21} bestimmt hierbei, um wieviel der gemessene Grenzstrom i über den ohne Berücksichtigung der Dismutation berechneten Strom i_0 ansteigt. Maßgebend ist das Verhältnis $J = (i - i_0)/i_0$, wobei $0 < J < 1$ für $0 < k_{21} < \infty$ gilt.

Dieser Mechanismus wurde vor allem mit polarographischen Methoden untersucht. Koutecky und Koryta /72, 73/ lösten das Problem für Messungen an der Quecksilbertropfelektrode. Hiermit lassen sich allerdings nur relativ langsame Disproportionierungsreaktionen verfolgen.

Eine Behandlung dieses Problems an der rotierenden Scheibe wurde zuerst von Ulstrup /74/ veröffentlicht. Die von ihm gefundene Beziehung ist allerdings nur für $k_{21} \geq 10^6$ l/Molsec, also $J \approx 1$ gültig. Die exakte Lösung für die Beziehung zwischen k_{21} und J im gesamten möglichen Bereich von 0 bis 1 gelang Holub /75/.

Für gemessene J - Werte ≥ 0.56 sind entsprechende χ - Werte tabelliert. Dabei ist

$$\chi = k_{21}/m \geq 50$$

mit

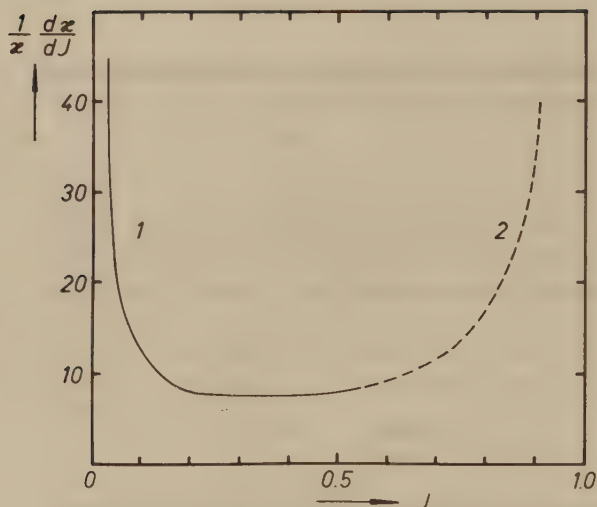


Abb. 11: Auftragung der Funktion $\frac{1}{x} \cdot \frac{dx}{dJ}$ gegen J (siehe Text)
zur Ermittlung der Disproportionierungsgeschwindigkeits-
konstanten von Phenidon und Hydrochinon.
Aus K. Holub; /75/

$$m = \frac{0.51^{2/3} D^{1/3} \omega}{2 c_L v^{1/3}} \quad (34)$$

c_L = Konzentration des Depolarisators in Lösung

Alle Symbole haben die schon früher erwähnten Bedeutungen.

Für J - Werte > 0.56 ist die zuerst von Ulstrup /74/ gewonnene Beziehung

$$x = 1.809 \cdot (1 + J)^2 / (1 - J)^3 \quad (35)$$

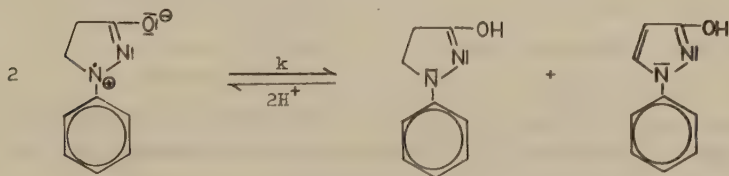
in guter Näherung gültig ($x > 50$).

Einen Aufschluß über die Genauigkeit der Methode ergibt die Auftragung der Funktion $(d\kappa/dJ)/\kappa$ gegen J (Abb. 11). Teil 1 der Kurve entspricht der genauen Theorie von Holub, für Teil 2 genügt die Näherungsberechnung. Wie aus Abb. 11. hervorgeht, ist der Bereich von $0.1 < J < 0.85$ am günstigsten für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k . Für kleinere bzw. höhere J - Werte ist der k - Wert nur sehr ungenau zu bestimmen.

2. Messungen

a) Phenidon

Wie in Kapitel A schon gesagt wurde, ist der Primärschritt der Phenidonoxidation ein 1-Elektronenschritt. W. Jaenicke und H. Hoffmann /16/ konnten zuerst zeigen, daß das entstandene Radikal unter Disproportionierung abreagiert. Dabei bildet sich aus dem Radikal ein Teil des ursprünglichen Phenidons zurück. Das Endprodukt ist 1-Phenyl-3-hydroxypyrazol (P).



Mit der Messung von k , der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Disproportionierung, befaßten sich bisher eine ganze Reihe von Arbeiten /16, 50, 52, 76, 77/. Es zeigte sich, daß das Radikal relativ stabil ist, da die mit verschiedenen Meßmethoden erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten Werte zwischen $k = 170$ l/Molsec und $k = 575$ l/Molsec (25°C) ergaben. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k sollte auch auf Grund des erwähnten Zusammenhangs zwischen $J = (i - i_0)/i_0$ und k möglich sein.

Um überhaupt einen spürbaren Einfluß der der elektrochemischen Durchtrittsreaktion nachgelagerten Disproportionierung auf den gemessenen Grenzstrom zu erhalten und somit eine zuverlässige Bestimmung von k zu erreichen, erwies es sich als zweckmäßig, bei einer relativ hohen Depolarisatorkonzentration und bei niedrigen Drehzahlen zu messen um in den für die Berechnung von k günstigen Bereich von J zu kommen.

Das erhaltene Ergebnis geht aus Abb. 12 und Tab. 6 hervor. Die auf die gemessenen Strom-Spannungskurven bezogene $i - \omega^{1/2}$ -Auftragung ist in Abb. 12 gegeben. Besonders bei niedrigen Drehzahlen liegen die Meßpunkte deutlich oberhalb der durchgezogenen Gerade, die durch den Koordinatenursprung läuft. Dieses Anwachsen des Grenzstromes wird von dem durch die Disproportionierung zurückgebildeten Phenidon verursacht. Dieser Effekt macht sich für kleine k -Werte besonders bei niedrigen Drehzahlen bemerkbar. Bei höheren Drehzahlen münden die Meßpunkte in die Gerade ein, die in der $i - \omega^{1/2}$ -Auftragung den Zusammenhang für einen rein diffusionskontrollierten Grenzstrom wiedergibt. Sie ist mit dem in Kap. P bestimmten D berechnet. Aus der Abweichung J wurde die Geschwindigkeitskonstante k ermittelt.

Aus Tab. 6 können die erhaltenen k -Werte entnommen werden. Als Mittelwert ergab sich bei 20°C k zu $2.8 \cdot 10^2$ l/Molsec.

Bei kleineren Drehzahlen liegen die Meßpunkte auch bei reinem Diffusionsgrenzstrom etwas oberhalb der durchgezogenen Geraden, da bei sehr niedrigen Drehzahlen das Verhältnis r_z/δ_N nicht mehr in erster Näherung gegen ∞ geht, wie es die Theorie verlangt. Aus diesem Grunde wurden die ersten beiden i -Werte der Tab. 6 um 2 bzw. 1 μA nach Abb. 42 korrigiert. Die erhaltenen k -Werte sind über den für die Auswertung geeigneten Drehzahlbereich befriedigend konstant.

Rechnet man den gemessenen k -Wert unter Zugrundelegung der von Castellán et al. /50/ bestimmten Aktivierungsenergie von 6.8 kcal/Mol auf 25°C um, so ergibt sich für $k = 360$ l/Molsec. Dieser Wert befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit den von anderen Autoren gemessenen Werten (siehe Tab. 7)

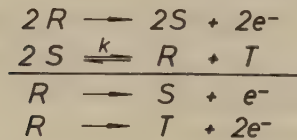
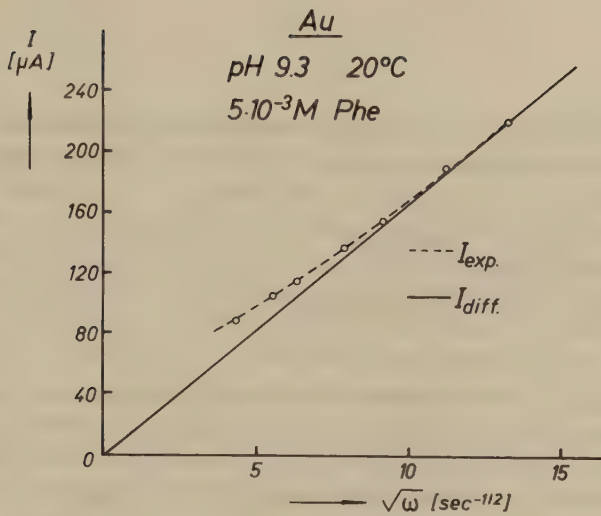


Abb. 12: Abhängigkeit des gemessenen Grenzstromes I_{exp} von $\omega^{1/2}$
zur Bestimmung der Disproportionierungsgeschwindigkeitskonstanten von Phenidon.
 I_{diff} = Diffusionsgrenzstrom ($z = 1$)

Tab. 6: Gemessene Disproportionierungsgeschwindigkeitskonstanten k
für Phenidon. Parameter ω . Au-Elektrode, 20°C, $c_{Phe} = 5 \cdot 10^{-3} M$.

ω [sec ⁻¹]	i_d [μA]	i [μA]	$(i - i_0)/i_0 = J$	α	k [1/Molsec]
19.8	74.3	87	0.171	2.6	284
30.4	92.2	104	0.128	1.7	286
39	104.3	116	0.112	1.4	295
60	129.4	138	0.0664	0.73	258

Tab. 7: Zusammenstellung der von verschiedenen Autoren erhaltenen Disproportionierungsgeschwindigkeitskonstanten für Phenidon

$k[1/M^{-1}s^{-1}]$	$t^{\circ}C$	Meßmethode	Literatur
575	25	ESR, Spektroskopie	76
480	23	Chronopotentiometrie mit Stromumkehr	77
400	25	Strömungsmethode (512 nm)	77
370	25	Strömungsmethode (318 nm)	77
360	25	Rotierende Scheibe	diese Arbeit
320	25	ESR, Spektroskopie Strömungsmethode Polarographie	50
215 ± 30	22	Spektroskopie 520 nm	52
170	25	Chronopotentiometrie	16

Das von uns erhaltene Ergebnis steht nicht im Widerspruch zu den mit Phenidon durchgeführten Messungen zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten (Kap. P). Bei jenen Messungen wurde mit wesentlich niedrigeren Depolarisatorkonzentrationen gearbeitet, sodaß sich die nachgelagerte Disproportionierung praktisch nicht bemerkbar macht und vernachlässigt werden konnte.

b) Hydrochinon

Wie schon in Kap. D ausgeführt, erfolgt der Übergang von zwei Elektronen bei organischen Redoxsystemen nicht gleichzeitig sondern in zwei diskreten Stufen. Unter günstigen Bedingungen sind die radikalischen Zwischenstufen experimentell zu fassen. Der Nachweis war aber lange Zeit nur bei relativ stabilen Radikalen möglich.

Besonders eingehend untersucht wurde das Gleichgewicht vom Typ Hydrochinon - Chinon. Über den Grundkörper der Semichinone, das p-Benzosemichinon war lange Zeit sehr wenig bekannt. Lediglich seine Existenz konnte 1955 durch ESR-Spektren /81/ nachgewiesen werden. Es bedurfte der Entwicklung sehr schneller Relaxationsmeßverfahren (Drucksprung, Temperatursprung) durch Eigen und Mitarbeiter /82/ bis quantitative Angaben über Gleichgewicht und Kinetik möglich waren.

Wie aus den von uns durchgeführten Messungen hervorgeht (vergl. Kap. D), läuft parallel zur Elektrodenreaktion (vergl. Gl. 31) eine Disproportionierungsreaktion 2. Ordnung ab. Für diesen Mechanismus entspricht die Stromhöhe im elektrochemisch reversiblen Fall nach Gl. (32) einem 2-Elektronenschritt. k_{12} kann nach der Methode von Holub deshalb nur bei zumindest teilweise irreversiblen Elektrodenprozessen ermittelt werden. Das ist vor allem bei Redoxsystemen mit sehr hohem k_{12} möglich, da in diesen Fällen der zweite Elektronenschritt (Gl. 31b) vergleichsweise langsamer abläuft und die Stromspannungskurve einen irreversiblen Charakter annimmt.

k_{12} sollte sich also bei H_2Q analog der Disproportionierungsgeschwindigkeitskonstanten des Phenidonradikals ermitteln lassen. Wie aus der Strom-Spannungskurve des Hydrochinons hervorgeht, handelt es sich bei hohen Drehzahlen annähernd um einen 2-Elektronenschritt. Das bedeutet, daß die Disproportionierung sehr schnell abläuft, das Verhältnis $J = (i - i_0)/i_0 \approx 1$ ist und somit $k_{12} > 10^6$ l/Molsec. Um zuverlässige Werte für k_{12} zu erhalten, war es erforderlich die H_2Q - Konzentration

sehr niedrig zu halten und die Messungen bei hohen Drehzahlen durchzuführen.

Zur Bestimmung von k_{12} mußte der sich theoretisch für einen 1-Elektronenschritt ohne nachgelagerter Disproportionierung ergebende Strom i_0 bekannt sein. Diese Größe wurde errechnet mit dem von uns bei hohen H_2Q -Konzentrationen an der RDE erhaltenen Diffusionskoeffizienten von $1.04 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ bei 25°C errechnet (Kap. P). Dieser Wert wurde auf 20°C unter Berücksichtigung der gemessenen Aktivierungsenergie von 3.4 kcal/Mol korrigiert. Es ergab sich $D_{20^\circ\text{C}} = 9.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Die Messungen zur Bestimmung von k_{12} an der rotierenden Scheibenelektrode wurden aus den genannten Gründen bei der relativ niedrigen Hydrochinonkonzentration von $9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ und einer Temperatur von 20°C durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse gehen aus Abb. 13 und Tab. 8 hervor. In Abb. 13 sind die gemessenen Grenzströme i gegen $\omega^{1/2}$ aufgetragen. Die durch den Koordinatenursprung laufende Gerade gibt den Zusammenhang zwischen Strom und Drehzahl für eine hypothetische 2-Elektronenstufe wieder. Besonders bei höheren Drehzahlen weichen die erhaltenen Meßwerte deutlich von dieser Geraden ab. Der Einfluß des durch die Disproportionierung zurückgebildeten Hydrochinon-Anions Q^{2-} auf den Grenzstrom macht sich bei hohen Drehzahlen weniger bemerkbar als bei niedrigeren Frequenzen, wo der gemessene Strom in sehr guter Näherung einer Durchtrittsreaktion mit dem stöchiometrischen Faktor $z = 2$ entspricht.

Aus den in Tab. 8 zusammengefaßten k_{12} - Werten ergab sich für 20°C und pH 11.3 ein Mittelwert von $k_{12} = 1.03 \cdot 10^8 \pm 0.06 \text{ l/Molsec}$. 1961 wurden von Diebler, Eigen und Matthies /83/ erste quantitative Angaben zur Kinetik der Semichinonbildung veröffentlicht. Diese Autoren bestimmten k_{12} an einer Temperatursprunganlage zu $k_{12} = 7 \cdot 10^7 \text{ l/Molsec}$ bei einer Temperatur von 11°C und pH 13. Adams und Mitarbeiter /95/ geben in einer neueren Arbeit einen k_{12} - Wert von $3.8 \cdot 10^8 \text{ l/Molsec}$ bei 25°C an, den sie in wässriger Dimethylformamid - Lösung aus ESR - Messungen

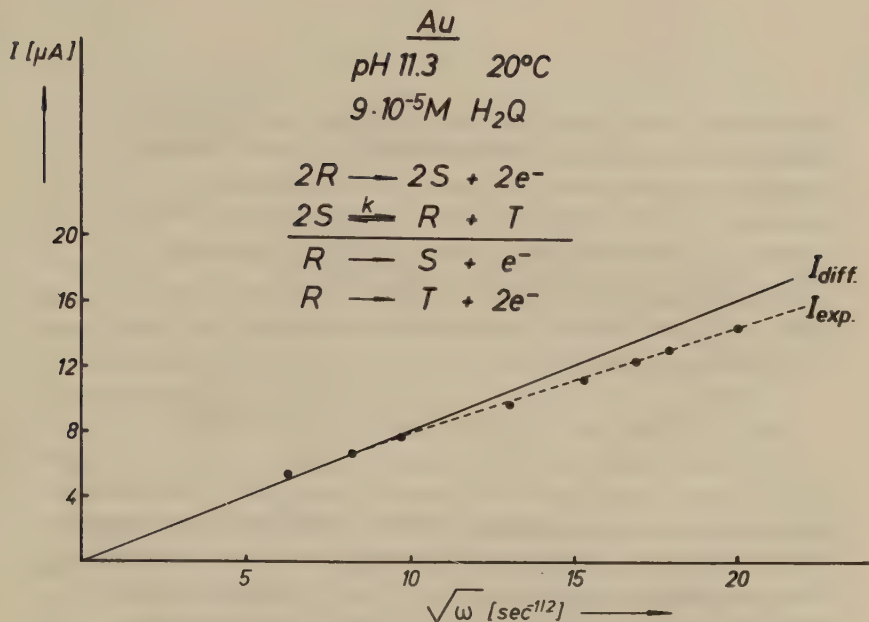


Abb. 13: Abhängigkeit des gemessenen Grenzstromes I_{exp} von $\omega^{1/2}$ zur Bestimmung der Disproportionierungsgeschwindigkeitskonstanten von Hydrochinon.
 I_{diff} = Diffusionsgrenzstrom ($z = 2$)

Tab. 8: Gemessene Disproportionierungsgeschwindigkeitskonstanten k für Hydrochinon. Parameter ω . Au-Elektrode, 20°C, pH 11.3
 $c_{\text{H}_2\text{Q}} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$\omega [\text{sec}^{-1}]$	$i_o [\mu\text{A}]$	$i [\mu\text{A}]$	$(i - i_o)/i_o = J$	α	$k [1/\text{Molsec}]$
169.7	5.24	9.7	0.851	$1.88 \cdot 10^3$	$10.9 \cdot 10^7$
234	6.16	11.3	0.834	$1.36 \cdot 10^3$	$10.9 \cdot 10^7$
286	6.8	12.35	0.816	$0.96 \cdot 10^3$	$9.4 \cdot 10^7$
321	7.22	13.1	0.814	$0.93 \cdot 10^3$	$10.2 \cdot 10^7$
400	8.06	14.5	0.799	$0.73 \cdot 10^3$	$10.1 \cdot 10^7$

ermittelten. Stellt man in Rechnung, daß die Geschwindigkeitskonstanten mit vollkommen verschiedenen Meßmethoden gewonnen wurden und berücksichtigt man weiter die verschiedenen Temperaturen bzw. OH^- - Konzentrationen so kann man die Übereinstimmung der Geschwindigkeitskonstanten als gut bezeichnen.

Da die Gleichgewichtskonstante K bekannt ist (vergl. Kap. D), sind wir in der Lage die Geschwindigkeitskonstante k_{21} der Rückreaktion anzugeben:

$$k_{21} = K \cdot k_{12} = 4.2 \cdot 1.03 \cdot 10^8 = 4.3 \cdot 10^8 \text{ l/Molsec}$$

bei 20°C .

Für eine diffusionskontrollierte Reaktion zwischen kugelförmigen Molekülen gleicher Größe wäre nach der Gleichung von Smoluchowsky eine Geschwindigkeitskonstante $k_{21} = 3 \cdot 10^9 \text{ l/Molsec}$ zu erwarten. Die Abweichung des gefundenen Wertes k_{21} von dem Maximalwert einer diffusionskontrollierten Reaktion, ist vermutlich auf eine sterische Hinderung zurückzuführen. Wahrscheinlich müssen die Moleküle bei der Elektronenübertragung eine bestimmte (möglicherweise koplanare) Konfiguration einnehmen /83/.

Eine Bestimmung von k_{12} für $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ war auf Grund der erheblichen Irreversibilität der aufgenommenen Strom-Spannungskurven besonders bei hohen Drehzahlen nicht möglich (vergl. Kap. D).

G. Adsorptionsprozesse

1. Nachweismöglichkeit der Phenidonadsorption

a) Prinzipielles

Die in Kap. E beschriebenen Versuche zum elektrochemischen Oxidationsverhalten von Sulfit und sulfithaltigen Hydrochinon-Lösungen weisen besonders an Gold auf eine zunehmende Passivierung der Elektrodenoberfläche mit steigender Sulfitkonzentration und zunehmender Stromdichte hin. Über die Adsorption von SO_3^{2-} an Au sagen diese Versuche noch nichts aus. Dies wird erst durch Messungen in Kap. J möglich. Die an Sulfit gefundenen Strom-Spannungskurven sind jedoch geeignet, die Adsorption anderer Substanzen zu untersuchen.

Gibt man zu einer Sulfitlösung (I) eine zweite Substanz (II), die ebenso wie ihr Oxidationsprodukt an Au stärker absorbiert wird, so stellt sich ein Adsorptionsgleichgewicht ein, das sich auf die Seite der zugesetzten Substanz verschiebt. Geht man weiter davon aus, daß die beiden Ausgangssubstanzen nicht miteinander reagieren, keine der Durchtrittsreaktion nachgelagerte chemische Reaktion auftritt und ihre Redoxpotentiale so weit auseinander sind, daß zwei getrennte Stufen zu beobachten sind, so sollte nach Zugabe von Substanz II der zur schwächer adsorbierbaren Substanz I gehörige Strom abnehmen.

b) SO_3^{2-} + Phe an Au und Pt

Der Hilfsentwickler Phenidon erfüllt diese in der allgemeinen Überlegung an die Substanz II gestellten Anforderungen. Phenidon wird bei wesentlich negativeren Potentialen oxidiert als Sulfit. Das primäre Oxidationsprodukt von Phenidon wird von Sulfit nicht reduziert. Würde eine Reduktion des bei der elektrochemischen Oxidation entstehenden Phenidonradikals stattfinden, so müßte der gemessene Grenzstrom zunehmen, da das Ausgangsprodukt immer wieder zurückgebildet wird. Diese Stromzunahme ist nicht zu beobachten, im Gegenteil, bei Konzentrationsverhältnissen $\text{SO}_3^{2-}/\text{Phe} > 10$ kann man eine kleine

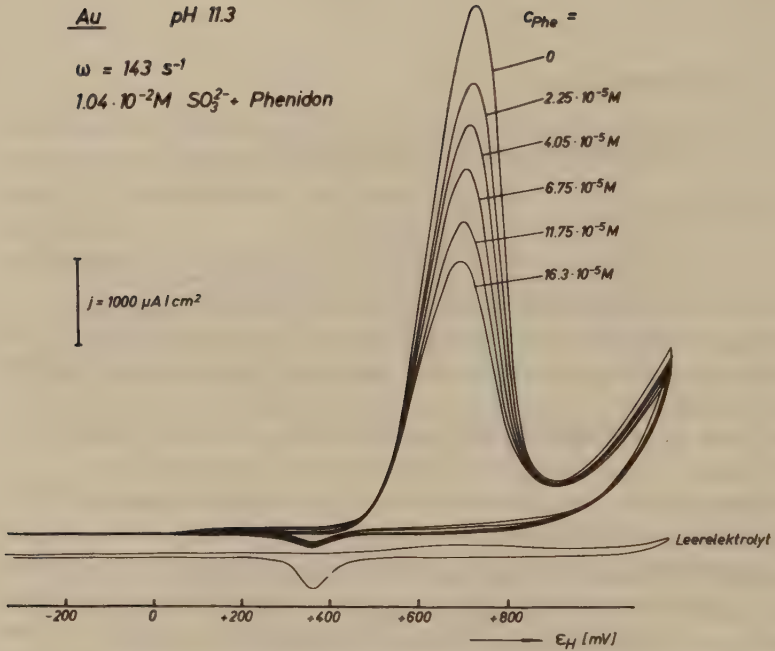


Abb. 14: Strom-Spannungskurven von Sulfid nach Zugabe verschiedener Mengen Phenidon.
 Rotierende Au-Elektrode, 20°C

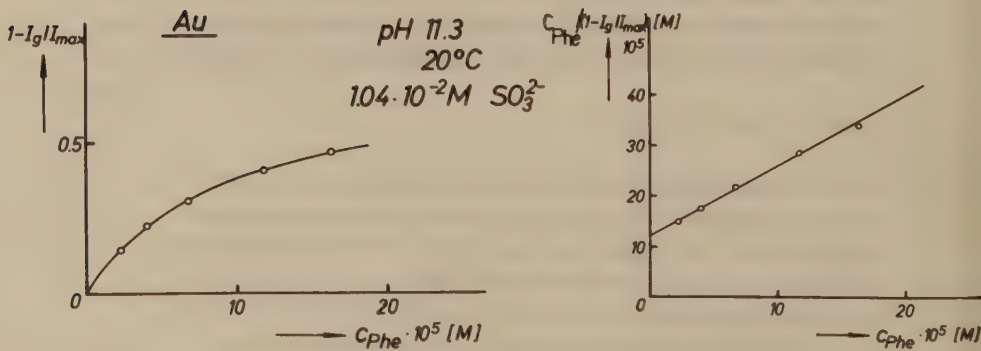


Abb. 15: a) Adsorptionsisotherme für Phenidon an Gold, ermittelt aus den Kurven Abb. 14

b) linearisierte Kurve der Abb. 15a

Abnahme des Phenidongrenzstromes registrieren.

Zugaben kleiner Phenidonmengen zu hohem Sulfitüberschuß ($\text{Phe} : \text{SO}_3^{2-} = 1 : 100$) erniedrigen die Stromspitze der Sulfitoxidation deutlich (Abb. 14). Der Zusammenhang zwischen dem Quotienten $i_{\text{gem.}}/i_{\text{max.}}$ ($i_{\text{gem.}}$ = Höhe der Stromspitze nach Phenidonzugabe, $i_{\text{max.}}$ = maximal gemessener Strom ohne Phenidon) und zugegebener Phenidonmenge ist in Abb. 15 dargestellt. Der Kurvenverlauf entspricht dem einer Adsorptionsisothermen. Es handelt sich offenbar um eine Reaktion, bei der das stark adsorbierte Phenidonradikal bzw. sein Oxidationsendprodukt Hydroxypyrazol bereits in niedriger Konzentration in der Lage ist das Sulfit an der Elektrodenoberfläche teilweise zu verdrängen. Diese Verdrängung ist bei genügend hohen Phe-Konzentrationen annähernd quantitativ.

Eine irreversible Vergiftung der Elektrodenoberfläche durch Endprodukte der Phenidon-Oxidation (z. B. Hydroxypyrazol, Polymere) war in Anwesenheit von Sulfit nicht zu beobachten. Auch nach mehrmaligem Durchfahren des gesamten Potentialbereiches ließen sich die gemessenen Strom-Spannungskurven gut reproduzieren. Anscheinend bilden die Endprodukte der Phenidonoxidation auf einer durch SO_3^{2-} - Ionen veränderten Elektrode keinen Oberflächenfilm der jeglichen Stromfluß verhindert (siehe Kap. D). Da eine Reduktion von Hydroxypyrazol durch Sulfit spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte, kann dieses Ergebnis darauf hindeuten, daß nicht in erster Linie das Hydroxypyrazol die elektrodenpassivierende Substanz darstellt, sondern daß Polymere deren Bildung aus Phenidonoxidaionsprodukten in Anwesenheit von Sulfit verhindert wird, den Durchtrittswiderstand erheblich erhöhen.

Im Gegensatz zur Au-Elektrode war an der Pt-Elektrode keine Abnahme des Sulfitstromes nach Zugabe von Phenidon zu beobachten. Während am Gold schon bei einem Konzentrationsverhältnis $\text{SO}_3^{2-} : \text{Phe} = 460 : 1$ eine deutliche Abnahme der Sulfitspitze auftrat (siehe Abb. 14), war am Platin bei einem Verhältnis $\text{SO}_3^{2-} : \text{Phe} = 30 : 1$ praktisch keine Veränderung der

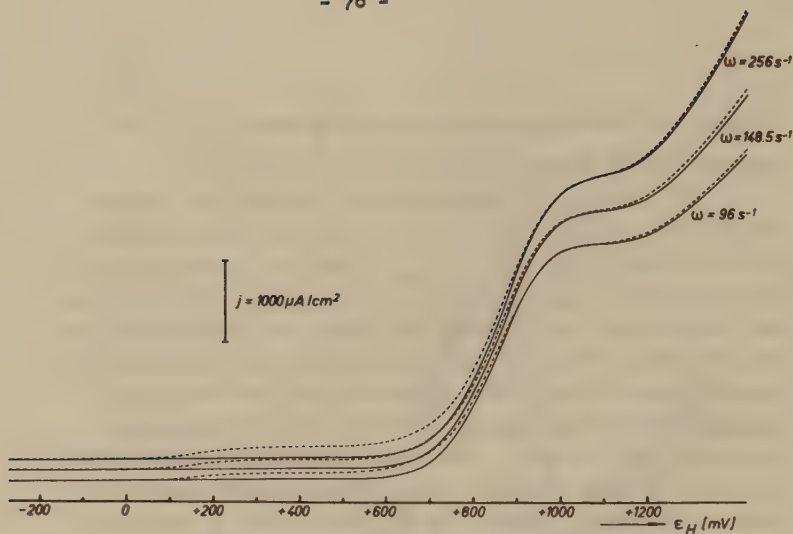


Abb. 16: Strom-Spannungskurven an der rotierenden Pt-Elektrode in Sulfidlösungen mit und ohne Phenidonzusatz; pH 11.3, 25°C

———— SO_3^{2-} : $4.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

----- SO_3^{2-} : $4.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ + Phe: $1.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Ordinate vergl. Abb. 4

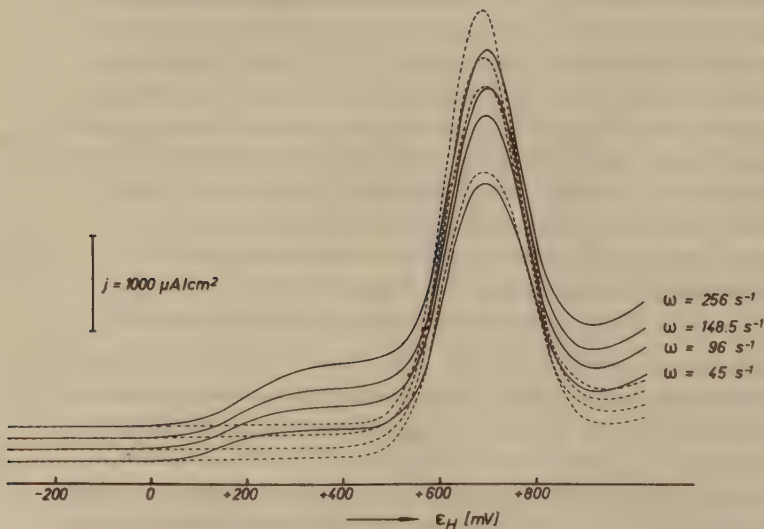


Abb. 17: Strom-Spannungskurven an der rotierenden Au-Elektrode in Sulfidlösung mit und ohne Hydrochinonmonosulfonsäure-zusatz. pH 11.3, 25°C.

----- SO_3^{2-} : $5.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

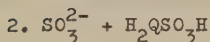
———— SO_3^{2-} : $5.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ + $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$: $6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Ordinate vergl. Abb. 4

Sulfitstufe zu bemerken. Sowohl die Höhe als auch die Form der Stufe blieben gleich (Abb. 16).

Dieses Ergebnis zeigt, daß eine Adsorption des Phenidons, ganz im Gegensatz zu Au, am Pt offenbar nicht oder nur in vernachlässigbarem Maße auftritt.

Was die Messungen am Gold anbelangt, befinden sich diese Ergebnisse in sehr guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Shuman und James /24/, die am Au ebenfalls eine starke Phenidon-Adsorption beobachten konnten. Für Pt liegen keine Vergleichswerte vor.



Im Rahmen unserer Messungen die sich mit auftretenden Adsorptionsprozessen im zu untersuchenden Gesamtsystem $\text{H}_2\text{Q} + \text{SO}_3^{2-} + \text{Phe}$ beschäftigten, sollte auch geprüft werden, inwieweit die nach der anodischen Oxidation des Hydrochinons entstehende $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ an der Au-Elektrode adsorbiert wird. Als Adsorptionskriterium gilt auch hier die Erniedrigung der Sulfitspitze nach Zugabe von $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$. Das Ergebnis geht aus Abb. 17 hervor. Bei einem Konzentrationsverhältnis von $\text{SO}_3^{2-} : \text{H}_2\text{QSO}_3\text{H} = 54 : 1$ veränderte sich die Sulfitspitze praktisch nicht. Erst bei einem Verhältnis $\text{SO}_3^{2-} : \text{H}_2\text{QSO}_3\text{H} = 9 : 1$ ergab sich eine Erniedrigung der Sulfitspitze. Bei höheren $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ -Konzentrationen scheint eine Adsorption des Oxidationsproduktes Chinonmonosulfonsäure möglich zu sein. Da gleichzeitig eine, wenn auch sehr langsam ablaufende Hydrochinondisulfonsäurebildung (siehe Kap. J) als nachgelagerte Reaktion berücksichtigt werden muß, deren Anteil proportional der Konzentration an $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ ist, kann die Erniedrigung der Spitze auch auf einer Adsorption von Chinondisulfonsäure beruhen.

IV. Untersuchungen an Gemischen

Elektrochemische Arbeitshypothese der Superadditivität

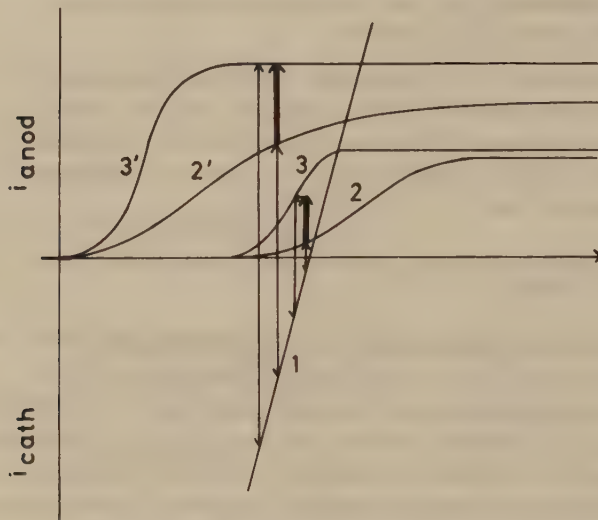


Abb. 18: Darstellung der Superadditivität mit Hilfe der Überlagerung von stationären Strom-Spannungskurven (nach W. Jaenicke, H. Raithel und M. Brezina /31/)

1. Strom-Spannungskurve der Reaktion

$$\text{AgBr} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$$
- 2, 3 Strom-Spannungskurven der Entwickleroxidation ohne und mit Hilfsentwickler (niedriger pH-Wert)
- 2', 3' wie 2, 3 (hoher pH-Wert)

Stark ausgezogen: Zusatzstrom durch Superadditivität

Bevor auf die in Gemischen erhaltenen Strom-Spannungskurven näher eingegangen wird, soll eine einfache Arbeitshypothese aufgezeigt werden, mittels der eine qualitative Deutung der erhaltenen Kurven möglich ist.

In Abb. 18 sind stationäre Strom-Spannungskurven eines Entwicklers A (z. B. Hydrochinon) mit (Kurve 3) und ohne Zugabe (Kurve 2) eines superadditiv wirkenden Hilfsentwicklers B

(z. B. Phenidon) gezeichnet. Diese Kurven können mit der entsprechenden Kurve der Silberreduktion (1) kombiniert werden. Die elektrochemische Entwicklungsgesamtreaktion findet bei demjenigen Potential statt, bei welchem der kathodische gleich dem anodischen Strom ist (stationäres elektrochemisches Mischpotential).

Die irreversible Durchtrittsreaktion einer Entwicklersubstanz A kann durch die Zugabe einer kleinen Menge des Hilfsentwicklers B reversibel werden, was einer Zunahme des anodischen Stromes gleichzusetzen ist. Bei niedrigen pH-Werten ($\text{pH} < 10$) läßt sich dies durch eine direkte Beschleunigung der Durchtrittsreaktion des Hauptentwicklers A durch die Hilfsentwicklersubstanz B verstehen. (Kurven 2 und 3).

Bei höheren pH-Werten (Kurven 2' und 3') ist die Diffusion des Entwicklers der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. In diesem Fall ist keine Beschleunigung der Durchtrittsreaktion durch einen Hilfsentwickler möglich, jedoch kann in Gegenwart von Sulfit eine Regeneration des Hauptentwicklers durch Sulfonierung eintreten. Die entstandene Sulfonsäure hat jedoch in den meisten Fällen nur schwach entwickelnde Eigenschaften, d.h. die Durchtrittsreaktion muß stark gehemmt sein. Beschleunigt der Hilfsentwickler B auch den Elektronenaustausch der Sulfonsäure, so macht sich der superadditive Effekt im Grenzstrombereich bemerkbar. Diese Art der SA wird durch eine Erhöhung der Elektronenzahl pro Entwicklermolekül ($2 \longrightarrow 4$) hervorgerufen.

H. Sulfitfreie Lösungen

Wie aus Entwicklungsexperimenten an photographischen Schichten bekannt ist, treten superadditive Effekte auch in sulfitfreien Entwicklergemischen auf. Besonders ausgeprägt ist die SA in $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}/\text{Phe}$ /22/ und bei $\text{pH} < 10$ auch bei $\text{H}_2\text{Q}/\text{Phe}$ - Gemischen /21/. Handelt es sich dabei um einen reaktionskinetischen Effekt, so sollte sich die SA aus den gemessenen Strom-Spannungskurven ergeben.

1. H_2Q/Phe

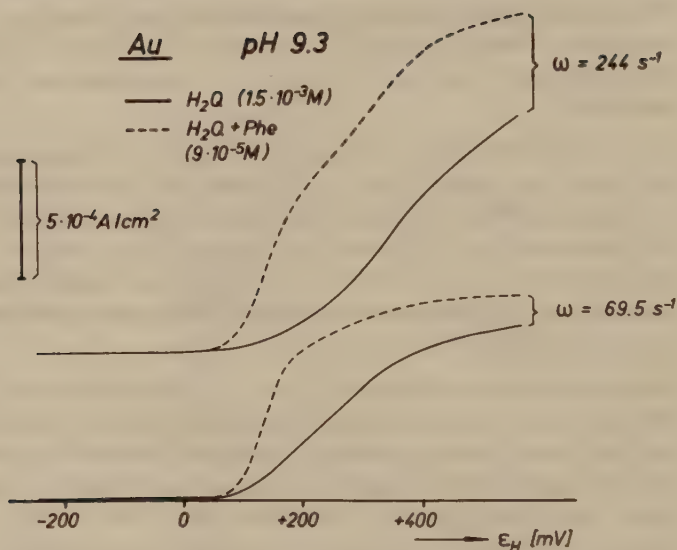


Abb. 19: Strom-Spannungskurven von Hydrochinon mit und ohne Zusatz von Phenidon bei mittlerem pH-Wert in Abwesenheit von Sulfit.
 Rotierende Goldelektrode, $25^\circ C$

Abb. 19 zeigt die bei pH 9.3 an einer rotierenden Gold-Elektrode erhaltenen Strom-Spannungskurven von H_2Q ohne und mit Zusatz von Phenidon. Wie in Kap. D schon erwähnt, zeigt H_2Q allein unter den genannten Versuchsbedingungen ein elektrochemisch irreversibles Verhalten. Die Strom-Spannungskurven flachen mit zunehmendem ω immer mehr ab. Bei den höchsten angewendeten Drehzahlen wurde selbst bei großer anodischer Überspannung der Grenzstrom nicht erreicht.

Nach Zugabe kleiner Phenidonmengen erhält man weitgehend reversible Strom-Spannungskurven. Sie zeigen besonders bei höheren Drehzahlen noch eine zweite bei positiveren Potentialen liegende Welle, die in H_2Q/Phe - Entwicklern nicht auftritt wenn sie Sulfit enthalten (vergl. Abb. 23). Diese zweite Stufe läßt sich erklären, wenn man die in sulfitfreien alkalischen Chinon-Lösungen ablaufenden Folgereaktionen wie Hydroxyhydrochinon-Bildung, berücksichtigt. Hydroxyhydrochinone, die durch eine Hydratationseisolation aus Chinon und OH^- - Ionen entstehen, besitzen selbst schwach entwickelnde Eigenschaften, können sekundär aber auch wieder Hydrochinon zurückbilden. Insgesamt stellt sich der gesamte Oxiationsprozess in sulfitfreien H_2Q/Phe - Gemischen komplizierter als in sulfithaltigen Lösungen dar, da das entstehende Chinon nicht in einer schnellen Folgereaktion sulfoniert wird, sondern im Alkalischen in die erwähnten sehr komplizierten Folgereaktionen, die bis zur Polymerenbildung (Huminsäuren) führen können, eintritt. Außerdem darf die nur in sulfitfreien Lösungen mögliche Verschiebung des Phe-Dismutationgleichgewichts auf die Seite des Hydroxypyrazols durch eine Reaktion zwischen Q und Phe nicht unterschätzt werden. Das entstehende Hydroxypyrazol ist nicht reduzierbar.

Tatsächlich zeigen photographische Messungen, daß sulfitfreie H_2Q/Phe - Entwickler nach einer hohen Anfangsentwicklungsgeschwindigkeit rasch erschöpft sind, während in sulfithaltigen Entwicklern die Chinonbildung in höheren Konzentrationen und alle sich daraus ergebenden Folgereaktionen verhindert werden und eine vollständige Reduktion des Phenidonradikals durch H_2Q bzw. H_2QSO_3H über einen langen Zeitraum ermöglicht wird /21,1/.

2. $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}/\text{Phe}$

Au-Elektrode

pH = 11.3 20 °C

$5.5 \cdot 10^{-3} \text{ m } \text{H}_2\text{QSO}_3\text{Na}$

$6.7 \cdot 10^{-5} \text{ m Phe}$

— ohne Phe

- - - mit Phe

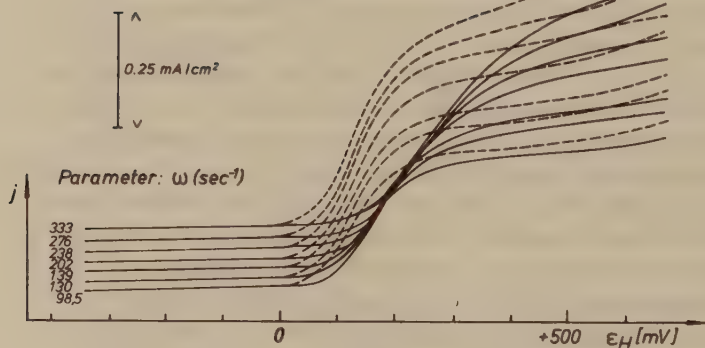


Abb. 20: Strom-Spannungskurven von Hydrochinonmonosulfonsäure mit und ohne Zusatz von Phenidon bei pH = 11.3 in Abwesenheit von Sulfit. Rotierende Goldelektrode Ordinate vergl. Abb. 4

Abb. 20 zeigt die Strom-Spannungskurven von $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ an einer Au-Elektrode ohne und mit Zusatz von Phenidon. Die Sulfonsäure allein zeigt, wie in Kap. D schon beschrieben, mit zunehmendem ω ein vollkommen irreversibles Verhalten. Die Ströme werden zu immer positiveren Spannungen verschoben. Nach Zugabe einer kleinen Menge Phenidon wird die Reversibilität stark erhöht. Der geringste Einfluß ist erwartungsgemäß bei den mit niedriger Drehzahl gemessenen Strom-Spannungskurven zu beobachten. Die Potentialverschiebung ΔE zu negativeren Werten beträgt bei $\omega = 100 \text{ sec}^{-1}$ nur ca. 30 mV. Mit wachsendem nimmt ΔE stark zu, bis es bei $\omega = 333 \text{ sec}^{-1}$ einen Wert von etwa 200 mV erreicht. Die Halbstufenpotentiale der nach Phenidonzugabe erhaltenen Kurven sind unabhängig von ω , was auf den reversiblen Charakter des Elektrodenprozesses hinweist.

J. Reaktionskinetische Untersuchungen am System $\text{H}_2\text{Q} + \text{SO}_3^{2-}$

Prinzipiell ist die Untersuchung homogener kinetischer Reaktionen sowohl an der rotierenden Scheibenelektrode als auch mit Hilfe der Strömungsmethode möglich. Handelt es sich um eine von der Oberflächenbeschaffenheit abhängige spezifische Katalyse, so können Unterschiede in der Größe der mit verschiedenen experimentellen Methoden gemessenen Geschwindigkeitskonstanten auftreten. In diesem Fall sollte $k_{\text{het}} > k_{\text{hom}}$ sein.

Um den Einfluß solcher Oberflächeneffekte auf den Reaktionsablauf der $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ - Bildung beurteilen zu können, schien es uns daher sinnvoll, die Reaktionskinetik sowohl in homogener Phase an einer schnellen Strömungsapparatur wie in heterogener Phase als Elektrodenreaktion zu untersuchen.

1. Messung der Sulfonierungsgeschwindigkeit von Chinon mit einer Strömungsapparatur (homogene Phase)

a) Experimentelles

Bei der hier benutzten Variante der Strömungsmethode /87/ werden Lösungen der miteinander reagierenden Stoffe in eine Mischkammer eingespritzt und dort durch turbulente Strömung gemischt. Das Gemisch fließt dann durch ein Rohr und verschiebt dabei einen Kolben bis zum Anschlag. Die plötzlich zur Ruhe gekommene Mischung wird an einem festen Ort zeitlich durch Extinktionsmessungen beobachtet und so die Reaktion verfolgt. Maßgebend für die minimal beobachtbare Reaktionszeitdauer ist das Zeitintervall zwischen Mischvorgang und Beginn der Beobachtung (Stoppen der Strömung). Es ergibt sich aus Strömungsgeschwindigkeit und Abstand des Beobachtungsortes von der Mischkammer.

Es wurde eine am Institut von Herrn Dr. Nickel gebaute Strömungsapparatur verwendet, bei der die Lösungen der untereinander reagierenden Substanzen durch Kolben, die ein Elektromotor über eine Magnetkupplung und eine Spindel an-

treibt in die Misch- und Meßzelle gedrückt werden. Die Beobachtung erfolgte mit monochromatischem Licht im Bereich zwischen 200 und 750 nm über einen Photomultiplier. Die Auslösung und Aufzeichnung des Extinktionsverlaufes auf einem Speicheroszillographen erfolgt entweder beim Einschalten der Magnetskupplung oder beim Abstoppen der Strömung. Im ersten Fall wird auch der Mischvorgang elektronisch aufgezeichnet, im zweiten Fall nur die Reaktion nach dem Stoppen der Strömung.

Als Ausgangslösungen wurden eine Chinonlösung und eine Na_2SO_3 -Lösung verwendet. Um eine Zersetzung des Chinons in alkalischer Lösung zu vermeiden (Hydroxyhydrochinon-Bildung) wurde diese Substanz in schwach saurem Medium gelöst (10^{-4} M HCl), während Na_2SO_3 entsprechend der gewünschten OH^- -Konzentration nach dem Mischvorgang in NaOH-Lösungen gehalten wurde. Da die Ionenstärke in Abhängigkeit vom pH-Wert variierte, wurde sie in allen Lösungen durch entsprechende Zugabe von KNO_3 auf einen Wert von 0.1 M gebracht. Alle verwendeten Pufferlösungen wurden mit einem Ultraschallgerät und einer Wasserstrahlpumpe gründlich entgast und dann unter nachgereinigtem Stickstoff bzw. Argon gehalten. Die Meßtemperatur betrug 25°C .

Die zweite Dissoziationskonstante der schwefligen Säure besitzt den Wert $K_2 = 10^{-7}$. Deswegen konnten wir bei unseren Messungen im pH-Bereich von 11 - 12.3 die HSO_3^- -Ionen als Reaktionspartner vernachlässigen. ($\text{SO}_3^{2-} : \text{HSO}_3^- = 10^4 : 1$ bei pH 11)

Da Natriumsulfit bei allen Messungen in mindestens 10-fachem Überschuß vorhanden war, konnte die Reaktion als pseudo - 1. Ordnung angenommen werden.

b) Messungen

Die Messungen wurden bei 335 nm durchgeführt, wo Hydrochinon-monosulfonsäure in alkalischer Lösung ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum besitzt. Chinon und Natriumsulfit allein absorbieren bei dieser Wellenlänge nicht. In Abb. 21 und Tab. 9 sind die bei verschiedenen pH-Werten gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zusammengefaßt.

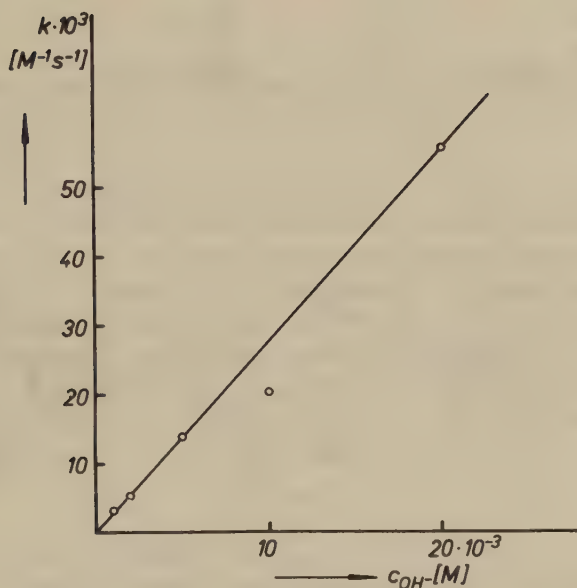
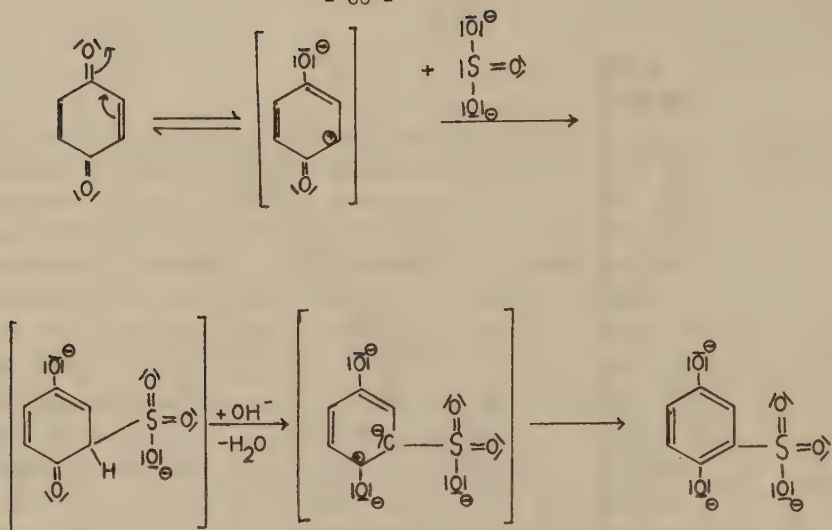


Abb. 21: Abhängigkeit der Sulfonierungsgeschwindigkeit des Chinons von der Hydroxylionenkonzentration. Messungen an der Strömungsapparatur bei 25°C.

Tab. 9: Abhängigkeit der am System Q + SO_3^{2-} gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k vom pH-Wert

pH	11	11.3	11.7	12	12.3	
k [1/Molsec]	3.3	5.5	14	20.5	56	$\cdot 10^3$
						$\pm 15\%$

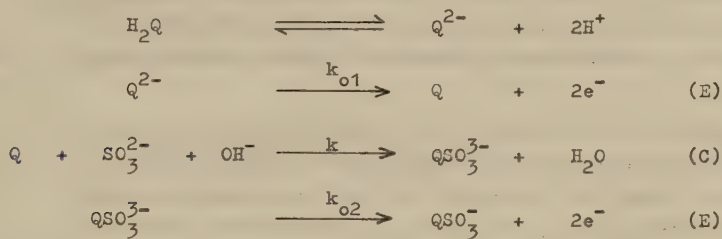
Da k proportional zur Hydroxylionen-Konzentration und wie spätere Messungen an der RDE zeigen, zur SO_3^{2-} - Konzentration zunimmt, kann folgende Reaktionsgleichung als wahrscheinlich angenommen werden:



Die auftretende Parallelreaktion der Hydroxyhydrochinonbildung wurde nicht berücksichtigt, da die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion sehr klein ($k < 10 \text{ l/Molsec}$ bei pH 11) gegenüber der wesentlich schneller ablaufenden Monosulfonsäurebildung war. Daher ist primär ein Angriff des SO_3^{2-} - und nicht des OH^- -Ions anzunehmen.

2. Elektrochemische Bildung von $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ aus H_2Q und SO_3^{2-} an Pt

Oxidiert man Hydrochinon elektrochemisch, so kann in Anwesenheit von SO_3^{2-} das entstandene Chinon in einer chemischen Reaktion zu Hydrochinonmonosulfonsäure abreagieren. $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ wird in einer weiteren Durchtrittsreaktion zu Chinonmonosulfonsäure, QSO_3H , oxidiert. Für pH-Werte > 10 soll vereinfachend folgender Reaktionsablauf angenommen werden:



Eine Reaktion der entstandenen Chinonmonosulfonsäure mit Sulfid zu Hydrochinondisulfonsäure mußte elektrochemisch nicht berücksichtigt werden, da Zugaben von Na_2SO_3 zu $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ die Höhe der Strom-Spannungskurven, die man mit $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ allein erhielt nicht änderten. Die Disulfonsäure-Bildung muß folglich sehr langsam ablaufen.

Unter Berücksichtigung des angegebenen Reaktionsschemas läßt sich die Elektrodenreaktion als ECE-Mechanismus auffassen. Insgesamt werden 4 Elektronen frei.

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß die beiden formulierten elektrochemischen Durchtrittsreaktionen tatsächlich in zwei diskreten aufeinanderfolgenden 1-Elektronenschritten ablaufen. Gleichzeitig ist das in Kap. D ausführlich beschriebene Disproportionierungsgleichgewicht eingestellt. Der hier angegebene Reaktionsmechanismus muß als stark vereinfachend angesehen werden, da die elektrochemischen Reaktionen als 2-Elektronenschritte formuliert sind. Dieser Mechanismus

läßt sich durch die im folgenden beschriebenen Theorie quantitativ erfassen.

a) Berechnung von k aus dem an einer rotierenden Scheibe gemessenen Grenzstrom

Mit der Theorie des ECE-Mechanismus an der rotierenden Scheibenelektrode haben sich zuerst Malachuk, Marcoux und Adams /89/ beschäftigt. Grundgedanke ihrer Theorie ist, daß sich der Grenzstrom in Abhängigkeit von k und ω über den für die erste Durchtrittsreaktion zu erwartenden Diffusionsgrenzstrom hinaus erhöht, wenn das durch die chemische Reaktion entstandene Produkt bei dem an der Arbeitselektrode liegenden Potential elektrochemisch aktiv ist.

Die Behandlung dieser komplizierten Elektrodenreaktion an einer rotierenden Scheibe hat den Vorteil, daß die Theorie für den Grenzstrom sowohl für reversible als auch irreversible Durchtrittsreaktionen gültig ist und die gemessenen Strom-Spannungskurven relativ leicht auszuwerten sind.

Der ECE-Mechanismus läßt sich formal als



beschreiben. Da bei der rotierenden Scheibenelektrode das Konzentrationsprofil nur von einer Koordinate abhängt und stationär ist, treten bei dem Ansatz für die gekoppelte Diffusion und Reaktion nur gewöhnliche Differentialgleichungen mit einer Variablen auf, sodaß die Lösung einfach ist. S. Karp /90/ erhielt folgende Gleichung für den Grenzstrom i_k :

$$i_k = 0.62 z F A C_A L_D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \left[2 - \frac{t_{gH} (1.61 D^{-1/6} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} k^{1/2})}{1.61 D^{-1/6} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} k^{1/2}} \right]$$

Gl. (36)

wobei vorausgesetzt wird, daß die Diffusionskoeffizienten aller beteiligten Substanzen gleich sind und $z_1 = z_2$ ist. Wie aus der angegebenen Gleichung hervorgeht, hängt der gemessene Grenzstrom von k ab. Ist k sehr klein, so wird der Grenzstrom nicht beeinflußt und ist durch die für diffusionskontrollierte Elektrodenprozesse gültige Levich-Gleichung gegeben ($z = z_1$). Für sehr große k erhält man einen Grenzstrom, der sich ebenfalls aus der Levich-Gleichung berechnen läßt, allerdings mit $z = 2z_1$. Mittlere k -Werte ergeben Grenzströme zwischen diesen beiden Extrema, mit einer anscheinenden Elektronenzahl z_a , wobei gilt $z_1 < z_a < z_1 + z_2$.

Obige Gleichung läßt sich dann folgendermaßen formulieren:

$$z_a/z = 2 - \frac{\text{tgH} \left(1.61 D^{-1/6} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} k^{1/2} \right)}{1.61 D^{-1/6} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} k^{1/2}} \quad (37)$$

Berechnet man aus dieser Gleichung Verhältnisse von z_a/z für verschiedene k'/ω - Werte, so kann man eine Arbeitskurve z_a/z

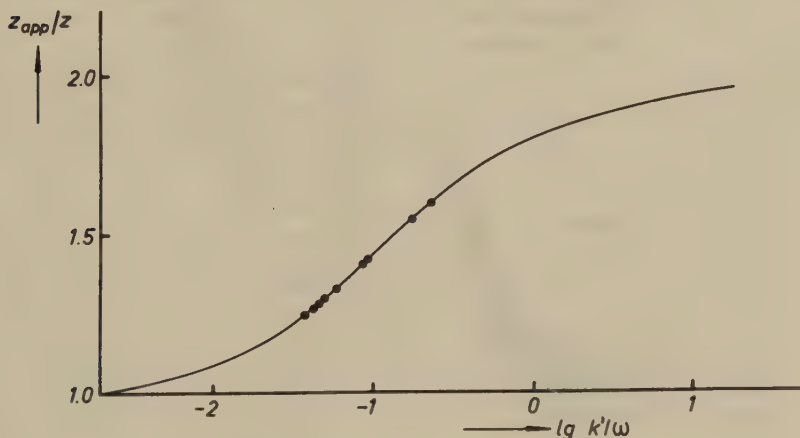


Abb. 22: Auftragung z_{app}/z gegen $\lg(k'/\omega)$, berechnet nach Gl. 36 (siehe Text).
 • Meßpunkte für die Sulfonierung von Chinon ermittelt aus Abb. 23.

gegen $\lg(k'/\omega)$ konstruieren. Die Messungen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k' der Hydrochinonmonosulfonsäurebildung wurden an einer glatten Pt-Elektrode bei pH 11.3 durchgeführt. Zu Hydrochinon wurde ein mindestens 10-facher Überschuß an Natriumsulfit gegeben. Die Reaktion konnte daher als pseudo-1. Ordnung aufgefaßt werden. Abb. 23 zeigt die erhaltenen Strom-Spannungskurven mit ω als Parameter.

In Abb. 22 sind die Meßwerte des Grenzstromes, bezogen auf den für $z_1 = 2$ (mit $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ und $v = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$) berechneten Strom als Funktion von $\lg k'/\omega$ eingetragen, wobei einer der Punkte mit der theoretischen Kurve zur Deckung gebracht wurde. Es zeigt sich, daß dabei alle Meßpunkte gut auf der theoretischen Kurve liegen. Wie man sieht wird z_a/z mit zunehmendem ω kleiner. Für die Messungen ist es zweckmäßig, die Konzentration bzw. Drehzahlen so zu wählen, daß das Verhältnis z_a/z im steilsten Abschnitt der Kurve liegt. Die Genauigkeit der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k' ist in diesem Bereich am größten.

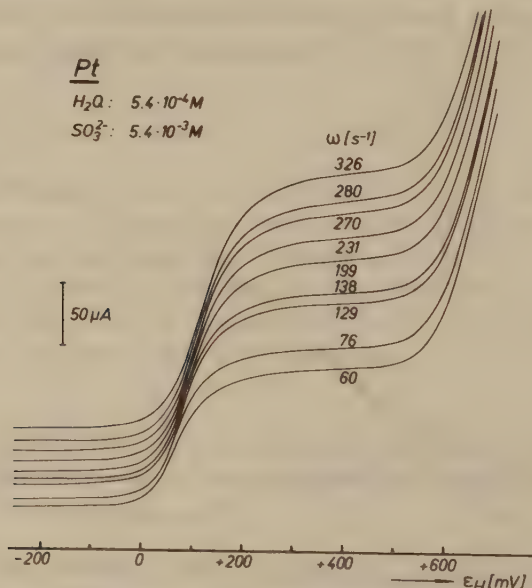


Abb. 23: Strom-Spannungskurven von Hydrochinon in Gegenwart von Sulfit an der rotierenden Platinelektrode, pH 11.3, 25°C
Parameter: Drehzahl
Ordinate vergl. Abb. 4

Die logarithmische Analyse der bei $\omega = 270 \text{ sec}^{-1}$ aufgenommenen Strom-Spannungskurve ergab eine Steigung von 81 mV. Dieser Wert weist auf einen irreversiblen Verlauf der Elektrodenreaktion hin. Da Gleichung 36 nur den gemessenen Grenzstrom berücksichtigt, ist die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k' trotzdem möglich.

Zur Ermittlung von k' [sec^{-1}] wurde an einem Tischrechner (Wang 600) ein Rechenprogramm entworfen, das eine schnelle Auswertung der erhaltenen Meßwerte ermöglichte. Zur Berechnung von k' wurde angenommen, daß die Sulfonierung in diesem Bereich über das Chinon abläuft. Abgesehen von chemischen Gründen ergibt sich dies auch daraus, daß die gemessenen z_a/z - Werte besonders bei niedrigem ω größer als 1.5 waren und somit das für eine Sulfonierung über das Semichinon zu erwartende maximale Verhältnis $z_a/z = 1.5$ (3-Elektronenschritt) überschritten.

In Tab. 10 sind die aus den Strom-Spannungskurven in Abb. 23 erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 10: Zusammenstellung der am System $\text{H}_2\text{Q} + \text{SO}_3^{2-}$ gemessenen Grenzströme und daraus nach Gl. 36 berechnete Geschwindigkeitskonstanten. Parameter ω . pH 11.3, 25°C .

ω [sec^{-1}]	i_k [μA]	z_a/z	k' [sec^{-1}]
59.6	113	1.60	13.0
76.4	124	1.55	12.9
129	148	1.42	12.0
138	152	1.41	12.2
199	172	1.33	11.9
231	182	1.30	12.2
270	193	1.28	12.6
280	195	1.27	12.4
326	207.5	1.25	13.0

Wie man aus Tab. 10 entnehmen kann, nimmt das Verhältnis z_a/z mit zunehmendem ω ab. Die z_a/z - Werte befinden sich in dem für die Berechnung von k' günstigen Bereich der Arbeitskurve (Abb. 22). Tab. 10 zeigt, daß k' über einen großen Drehzahlbereich innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 5\%$ konstant bleibt.

In Tab. 11 sind die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zusammengefaßt. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten wurde entsprechend den Messungen in Kap. P berücksichtigt.

Tab 11: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k' von der Temperatur (pH 11.3)

$t^{\circ}\text{C}$	15	20.5	25	30.5	35.5
$k' [\text{sec}^{-1}]$	4.7	7.1	12.6	21	29.5
$k [\text{l/Molsec}]$	0.87	1.3	2.3	3.9	5.5

$\cdot 10^3$

Aus der Auftragung $\lg k'$ gegen $1/T$ (Abb. 24) wurde die Aktivierungsenergie $AE = 17.5 \text{ kcal/Mol}$ für die Bruttoreaktion ermittelt.

Den Einfluß der Sulfitkonzentration auf k' zeigt Abb. 25. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Die Gerade läuft durch den Koordinatenursprung. Bei 25°C und pH 11.3 ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante k ein Mittelwert von $2.3 \pm 0.1 \cdot 10^3 \text{ l/Molsec}$.

Da die Bestimmung von k aus den erhaltenen Strom-Spannungskurven im nächsten Kapitel unter Berücksichtigung der verschiedenen Diffusionskoeffizienten der an dem Gesamtelektrodenprozess beteiligten Substanzen durchgeführt wird, soll die Diskrepanz zwischen der einerseits an der Strömungsapparatur und andererseits an der rotierenden Pt-Elektrode erhaltenen Geschwindigkeit k konstanten erst auf S.100 diskutiert werden.

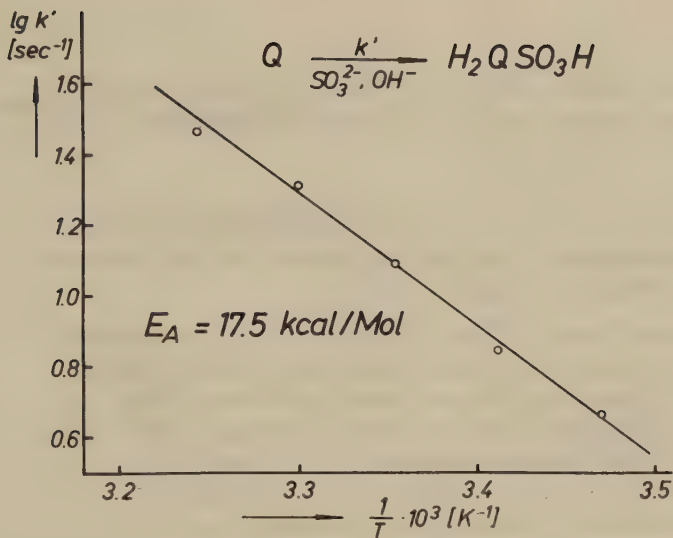


Abb. 24: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k' für die Bildung von Hydrochinonmonosulfonsäure von der Temperatur. (rotierende Pt-Scheibe)

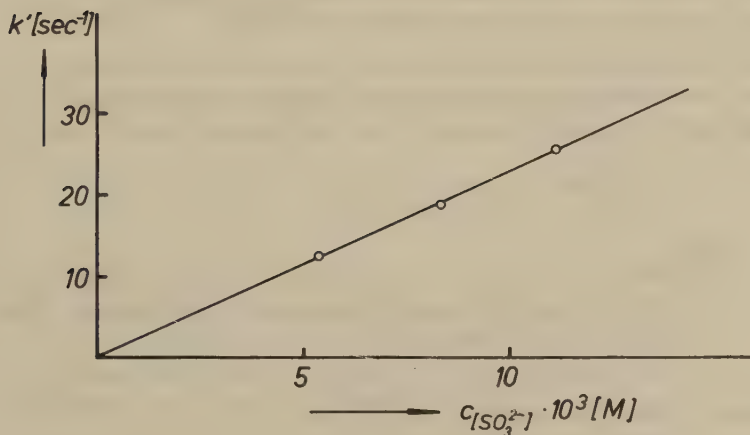


Abb. 25: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k' für die Bildung von Hydrochinonmonosulfonsäure von der Sulfitkonzentration. (rotierende Pt-Scheibe)

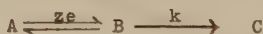
b) Gleichzeitige Bestimmung der elektrochemischen Kinetik und der Homogenkinetik aus den Strom-Spannungskurven an der rotierenden Scheibe

Das bisher zur Bestimmung von k angewandte Auswerteverfahren (Grenzstrom-Methode) ließ keine Rückschlüsse auf den Charakter der Elektrodenreaktion zu.

Einen ersten Hinweis auf die Irreversibilität der Elektrodenreaktion lieferte die erwähnte logarithmische Analyse der Strom-Spannungskurven. Um eine quantitative Aussage über elektrodenkinetische Größen wie Durchtrittsfaktor α und heterogene Geschwindigkeitskonstante k_o für beide Durchtrittsreaktionen machen zu können, war es notwendig, die Beziehung zwischen Spannung E und gemessenem Strom i für die gesamte Strom-Spannungskurve abzuleiten. Außerdem sollten in der Gleichung für alle vier Substanzen (A, B, C und D) die individuellen Diffusionskoeffizienten berücksichtigt werden und ihr jeweiliger Einfluß auf k geprüft werden.

Im folgenden wird die Gleichung für die gesamte Strom-Spannungskurve eines ECE - Mechanismus mit elektrochemisch irreversibel ablaufenden Elektrodenreaktionen angegeben.

Unter Berücksichtigung der nachgelagerten chemischen Reaktion (EC - Mechanismus) erhält man für den Strom i_A der Teilchen A folgenden Zusammenhang zwischen Strom und Potential (vergl. Kap. VI):



$$i_A = \frac{zFAD_A c_A}{\delta_A} \cdot \frac{1}{1 + \frac{D_A}{\delta_A k_{o1}} \exp \frac{\alpha_1 zF}{RT} (E_o - E) + \frac{D_A \delta_B}{D_B \delta_A} TH \exp \frac{zF}{RT} (E_o - E)}$$

$$\text{mit } TH = \left[\tanh \left(\sqrt{\frac{k}{D_B}} \delta_B \right) \right] / \left(\sqrt{\frac{k}{D_B}} \delta_B \right) \quad \text{Gl. (38)}$$

Für den Strom i_C der Teilchen C ergibt sich:

$$i_C = i_A \left(\frac{1 - FN}{1 + FN_1 + FN_2} \right) \quad (39)$$

mit

$$FN = \frac{\delta_B}{\delta_C} \text{ TH } \left[1 - \cosh \left(\sqrt{\frac{k}{D_B}} \delta_C + \sinh \left(\sqrt{\frac{k}{D_D}} \delta_C / \sqrt{\frac{k}{D_B}} \delta_C \right) \right]$$

$$FN_1 = \frac{D_C}{\delta_C k_{O_2}} \exp \frac{\alpha_2 zF}{RT} (\epsilon'_0 - \epsilon)$$

$$FN_2 = \frac{D_C \delta_D}{D_D \delta_C} \exp \frac{zF}{RT} (\epsilon'_0 - \epsilon)$$

Der gesamte gemessene Strom i ist die Summe $i_A + i_C$

$$i = i_A \left(1 + \frac{1 - FN}{1 + FN_1 + FN_2} \right) \quad (40)$$

Geht $\epsilon \longrightarrow \infty$ und ist $D_A = D_B = D_C = D_D$ so erhält man den von Karp und Meites /91/ angegebenen Ausdruck für den Grenzstrom (Zur genauen mathematischen Ableitung der angegebenen Gleichungen siehe Kap. VI).

Die Auswertung der gemessenen Strom-Spannungskurven wurde auch hier vorgenommen, indem man die kinetischen Größen nach einem "try and error" - Verfahren optimierte bis ex-

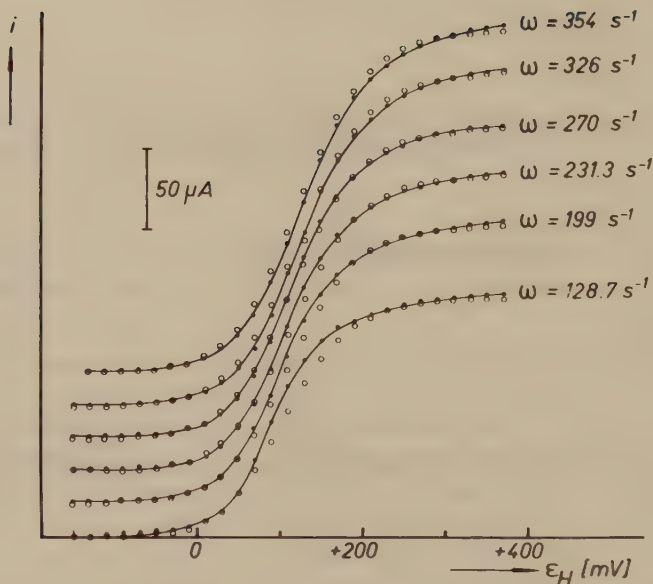


Abb. 26: Anpassung berechneter an gemessene Strom-Spannungskurven der Oxidation von Hydrochinon in Gegenwart von Sulfite nach Gl. 40.

Rotierende Pt-Elektrode, pH 11.3, 25°C

H_2Q : $5.4 \cdot 10^{-4} M$; SO_3^{2-} : $5.4 \cdot 10^{-3} M$

● gemessene Kurven
○ berechnete Werte

Parameter: Drehzahl

Ordinate vergl. Abb. 4

perimentell und rechnerisch gewonnene Kurven in hinreichender Näherung deckungsgleich waren. Die Summe der kleinsten Fehlerquadrate $\sum (\Delta x)^2$ wurde als Maß für die mit einer Kurvenschar (Parameter ω) erreichte Gesamtanpassung angesehen.

Die bei der Ableitung von Gl. (40) berücksichtigten Elektrodenreaktionen stellen nur ein Modell der tatsächlich ablaufenden Vorgänge dar. Die bei beiden Elektrodenreaktionen gleichzeitig eingestellten Disproportionierungsgleichgewichte (vergl. Kap. D und F) sind in Gl. (40) nicht berücksichtigt. Wie jedoch gezeigt wurde, ist für $K \approx 4$ die Auswertung der Strom-Spannungskurven als einfacher E-Mechanismus erlaubt. Da H_2Q die Gleichgewichtskonstante $K \approx 4$ besitzt und der erste elektrochemische Durchtrittsprozess die Form der

Strom-Spannungskurve überwiegend bestimmt, ist es trotz der Gleichgewichtskonstanten $K \approx 40$, die der zweiten Durchtrittsreaktion des ECE-Mechanismus zugeordnet werden muß in erster Näherung sinnvoll die Strom-Spannungskurven nach Gl. 40 auszuwerten.

Die Höhe der mit H_2Q und H_2QSO_3H gemessenen Strom-Spannungskurven entspricht einem 2-Elektronenschritt. In Gl. 40 wurde deshalb im exponentiellen Teil für z der Wert 1 gesetzt.

Die sich für die Berechnung des Stromes i ergebende Differenz wurde korrigiert, indem dem Rechner im präexponentiellen Teil der Gleichung 40 für z der Wert $z^+ = 2$ vorgegeben wurde und dieser in bestimmten Grenzen frei variiert werden konnte.

Nur unter diesen Voraussetzungen ergab sich über einen weiten Drehzahlbereich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Strom-Spannungskurven (Abb. 26). Für $z = 2$ konnte keine Anpassung erreicht werden. Ebenso war es nicht möglich die gemessenen Kurven mit der Gleichung für den elektrochemisch reversiblen Fall des ECE-Mechanismus anzunähern. Der erhaltene k_{o1} - Wert = $3,3 \cdot 10^{-3}$ cm/sec weist auf einen teilweise irreversiblen Verlauf der Strom-Spannungskurven, im Gegensatz zu H_2Q allein, hin (vergl. Kap. D). Diese Irreversibilität läßt sich verstehen, wenn man eine Erhöhung des Durchtrittswiderstandes durch Sulfitadsorption, wie sie von Untereker und Bruckenstein /92/ nachgewiesen wurde, berücksichtigt. Als Durchtrittsfaktor $\alpha_1 = 0,54$ ergab sich ein Wert, der sehr gut mit dem für H_2Q allein erhaltenen Wert von $\alpha = 0,52$ übereinstimmt. Die Bestimmung von k_{o2} und α_2 lieferte keine sinnvollen Werte, da die Gestalt der erhaltenen Strom-Spannungskurven weitgehend von k_{o1} und α_1 bestimmt wird. Änderungen von k_{o2} und α_2 beeinflussen die Kurven kaum.

Die Geschwindigkeitskonstante k der Sulfonierung wurde zu $k = 3,5 \cdot 10^3$ l/Molsec berechnet. Dieser Wert ist unter Berücksichtigung der vier verschiedenen Diffusionskoeffizienten D_A , D_B , D_C und D_D erhalten worden.

Die an der RDE ermittelte Geschwindigkeitskonstante liegt

somit niedriger als die an der Strömungsapparatur gemessene ($k = 5.5 \cdot 10^3$ l/Molsec). Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß in der elektrochemischen Theorie die parallel ablaufende Disproportionierungsreaktion nicht berücksichtigt wurde. Durch sie wird die Konzentration des an der Elektrode für die Sulfonierung zur Verfügung stehenden Chinons vermindert. Unter Einbeziehung des Disproportionierungsgleichgewichtes in Gl. (40) dürften die an der Strömungsapparatur und der RDE erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k innerhalb der Fehlergrenzen identisch sein, was gleichzeitig darauf hinweist, daß bei der Sulfonierung Oberflächeneffekte an der Elektrode keine wesentliche Rolle spielen.

Für z^+ ergab sich der Wert 1.93, der somit nahe an dem nach unserem Modell zu erwartenden Wert von 2 liegt. Die Abweichung läßt sich aus den von uns angenommenen Näherungen verstehen. Die vollkommene mathematische Erfassung der gesamten Elektrodenreaktion, das heißt Berücksichtigung zweier diskreter 1-Elektronenschritte mit gleichzeitig eingestelltem Disproportionierungsgleichgewicht, erfordert mit der Lösung nichtlinearer Differentialgleichungen einen erheblichen mathematischen Aufwand und soll in einer späteren Veröffentlichung von G. Platz beschrieben werden.

Die bisher von verschiedenen Autoren publizierten Arbeiten /46, 89, 94/ zur elektrochemischen Oxidation aromatischer Substanzen mit der Durchtrittsreaktion nachgelagerter chemischer Reaktionen sind mit gewissen Vorbehalten zu betrachten, da in allen Fällen ein 2-Elektronenschritt angenommen wird und nicht wie bereits seit vielen Jahren, zuerst von Michaelis /78/ beschrieben, zwei hintereinander ablaufende 1-Elektronenschritte mit gleichzeitig eingestelltem Disproportionierungsgleichgewicht berücksichtigt werden. Die von uns durchgeführten Rechnungen stellen in diesem speziellen Fall eine sinnvolle Näherung dar.

3. Einfluß des Sulfits auf die H_2Q - Oxidation an Gold und Silber

Im Gegensatz zu den an glatten Pt-Elektroden durchgeführten Messungen zum Oxidationsmechanismus des Hydrochinons in Anwesenheit von Sulfid, zeigten die an der Gold- und Silberelektrode erhaltenen Strom-Spannungskurven zwei Stufen (Abb. 27 und 28), von denen die erste bei hohen Sulfidkonzentrationen nahezu unabhängig von ω ist, was auf einen übereinstimmenden Gesamtelektrodenprozess an Ag und Au hinweist. Da die Experimente an der Au-Elektrode im Gegensatz zu Ag bei weitem nicht so sehr von Sekundäreffekten, wie Veränderungen der Oberfläche durch Oxid- bzw. Hydroxid-Bildung bei relativ niedrigen anodischen Potentialen, beeinflusst wurden, wird im folgenden vor allem auf die an der rotierenden Au-Elektrode durchgeführten Messungen näher eingegangen.

Berücksichtigt man die an der Pt-Elektrode erhaltenen Ergebnisse, so deuten die beiden Stufen am Au und Ag auf eine elektrochemisch nicht gleichmäßig aktive Oberfläche an diesen Metallen hin. Während die Durchtrittsreaktion an bestimmten Stellen der Elektrodenoberfläche anscheinend ungehemmt abläuft (Stufe 1), liegt an der übrigen Oberfläche ein erheblicher Durchtrittswiderstand vor, der erst bei positiveren Potentialen beseitigt wird (Stufe 2).

Gründe für diese Passivierung können Adsorptionseffekte sein, die die Durchtrittsreaktion des Depolarisators beeinflussen. Man kann allgemein zwei Effekte unterscheiden:

1. Ein überwiegend sterischer Effekt, in Gegenwart eines ungeladenen grenzflächenaktiven Stoffes.
2. Bei geladenen adsorbierbaren Stoffen tritt zusätzlich ein elektrischer Effekt hinzu, der bei gleichnamiger Ladung von Depolarisator und adsorbierbarem Ion die Hemmung verstärkt, bei ungleichnamiger Ladung die Durchtrittsreaktion beschleunigt.

Als Adsorbat kommen im Elektrolyten vorhandene Ionen oder Moleküle in Frage, es kann aber auch ein bei der Elektrodenreaktion entstandenes Oxidationsprodukt adsorbiert werden.

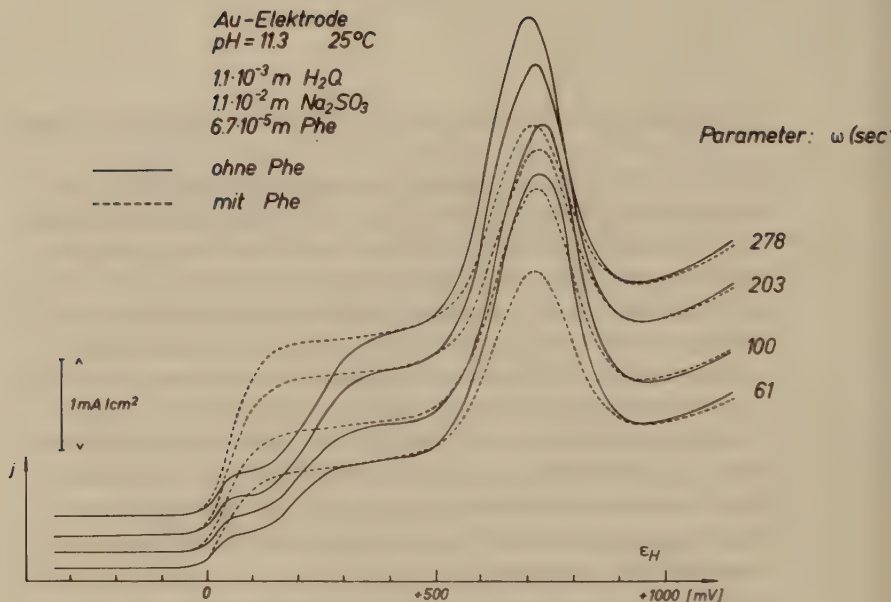


Abb. 27: Strom-Spannungskurven von Hydrochinon in Gegenwart von Sulfid mit und ohne Phenidonzusatz an der rotierenden Goldelektrode.

— ohne Phenidon
 - - - mit Phenidon

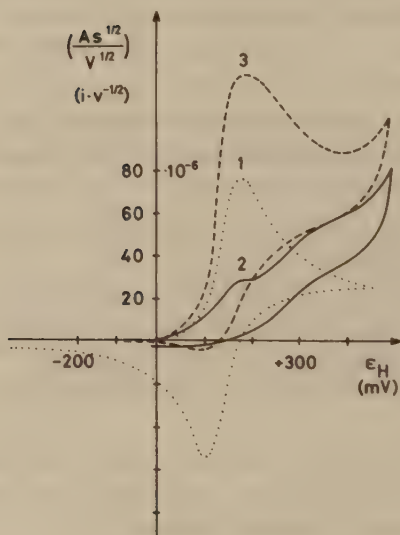


Abb. 28:

Strom-Spannungskurven mit der Dreieckspannungsmethode am System Hydrochinon/Sulfid/Phenidon.

Silberelektrode, pH 10.2, 25°C
 $dE/dt = 0.02 \text{ V/sec}$

Kurve 1: $\text{H}_2\text{Q}: 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Kurve 2: $\text{H}_2\text{Q}: 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 $\text{SO}_3^{2-}: 32 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Kurve 3: $\text{H}_2\text{Q}: 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 $\text{SO}_3^{2-}: 32 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 $\text{Phe}: 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

An Abb. 29 und 30 sind die gemessenen Ströme i_1 und i_2 gegen $\omega^{1/2}$ aufgetragen. Parameter ist die Sulfitkonzentration. Mit wachsender Sulfitkonzentration nimmt die Höhe der ersten Stufe ab, die der zweiten zu (Abb. 31). Der Gesamtstrom $i_1 + i_2$ steigt mit wachsender Sulfitkonzentration, da die Sulfonierung entsprechend schneller abläuft (vergl. Kap. J 2). Wie Abb. 32 zeigt, erreicht der Gesamtstrom an Gold jedoch den an der Pt-Elektrode gemessenen Strom nur zu etwa 85 %. Dies läßt sich aus der starken Irreversibilität der zweiten Stufe verstehen, die auf Grund der beginnenden Sulfitoxidation ihren Grenzwert nicht mehr erreicht.

Die Abnahme von Stufe 1 deutet darauf hin, daß die Goldelektrode mit steigender Sulfitkonzentration immer mehr passiviert wird. Der unter 2. genannte elektrische Effekt dürfte hier eine wichtige Rolle für die beobachtete Durchtrittshemmung spielen.

Ein Anwachsen des Durchtrittswiderstandes durch Adsorption der aus dem Chinon sekundär entstehenden Hydrochinonmonosulfonsäure ist nicht wahrscheinlich, da die Höhe der ersten Stufe proportional zur Hydrochinonkonzentration zunimmt (Abb. 33). Setzt man eine vollständige Bedeckung voraus, so sollte i_1 im Falle einer $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ -Adsorption unabhängig von der H_2Q -Konzentration sein. Auch die in Kap. G beschriebenen Versuche zeigten, daß eine Adsorption der $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ nicht oder nur in sehr geringem Ausmaße bei relativ hohen $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ -Konzentration zu erwarten ist.

Zur genaueren Analyse der am Gold erhaltenen Strom-Spannungskurven wurde eine logarithmische Analyse der ersten Stufe bei verschiedenen Sulfitkonzentrationen durchgeführt (Abb. 34). Bei niedrigen Sulfitkonzentrationen ergab sich eine Steigung von $1/58 \text{ mV}^{-1}$. Dieser Wert befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem bei $\text{pH} > 10.6$ für Hydrochinon allein im reversiblen Fall erhaltenen Richtungsfaktor von $1/59 \text{ mV}^{-1}$ (vergl. Kap. C). Bei höheren Sulfitkonzentrationen nimmt die aus der logarithmischen Analyse erhaltene Steigung zu. Der Richtungsfaktor erreicht schließlich einen Wert von $1/30 \text{ mV}^{-1}$. Dieses Ergebnis zeigt, daß der Gesamtelektrodenprozess als ECE-Mechanismus an bestimmten Stellen der Elektrodenoberfläche ungehindert ablaufen muß. Bei niedriger SO_3^{2-} -Konzentration spielt

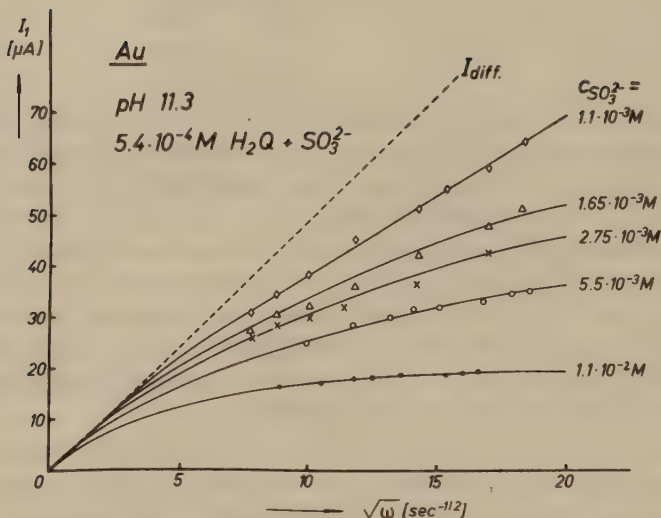


Abb. 29: Hydrochinonoxidation an der Au-Elektrode in Gegenwart von Sulfit.
Zusammenhang zwischen Höhe der ersten Stufe und $\omega^{1/2}$ als Funktion der Sulfitkonzentration.

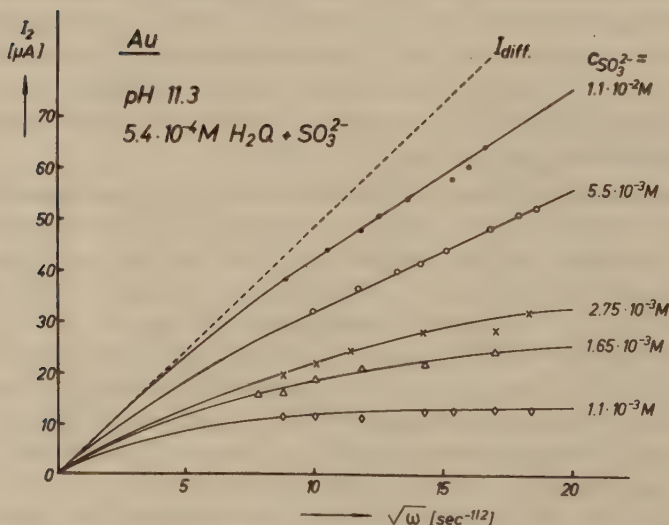


Abb. 30: Hydrochinonoxidation an der Au-Elektrode in Gegenwart von Sulfit.
Zusammenhang zwischen Höhe der zweiten Stufe und $\omega^{1/2}$ als Funktion der Sulfitkonzentration.

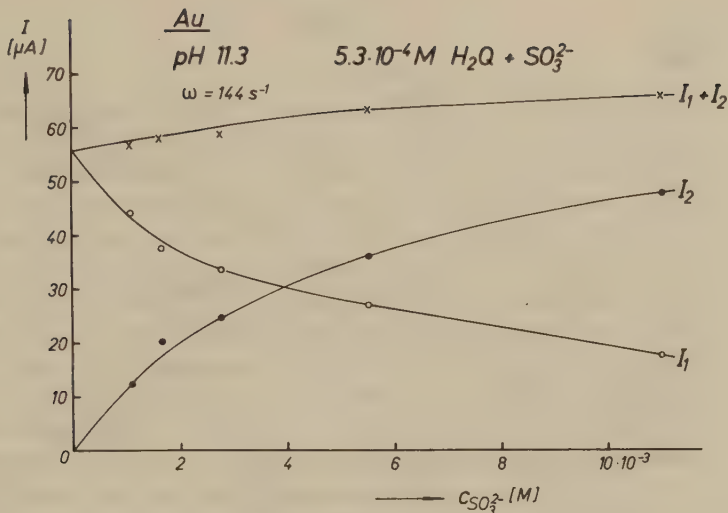


Abb. 31: Hydrochinonoxidation in Gegenwart von Sulfid an der rotierenden Goldelektrode. Höhe von 1. und 2. Stufe sowie gesamte Stufenhöhe als Funktion der Sulfidkonzentration.

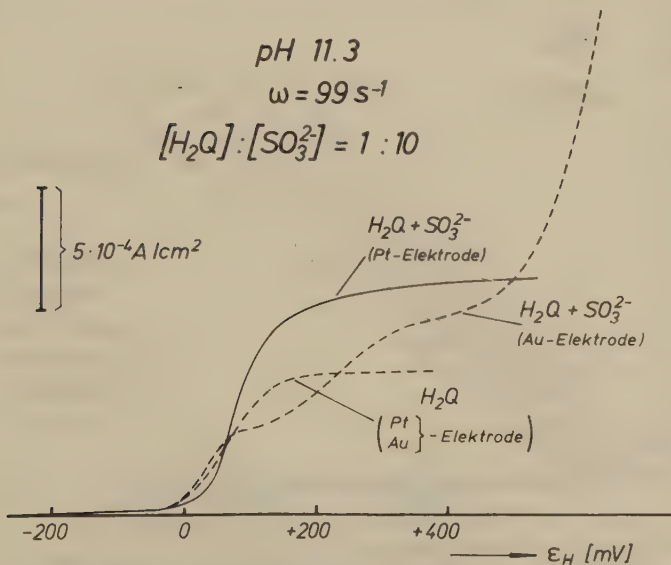


Abb. 32: Vergleich der Strom-Spannungskurven für die Hydrochinonoxidation mit und ohne Sulfid bei verschiedenen Elektrodenmaterialien (Pt, Au).

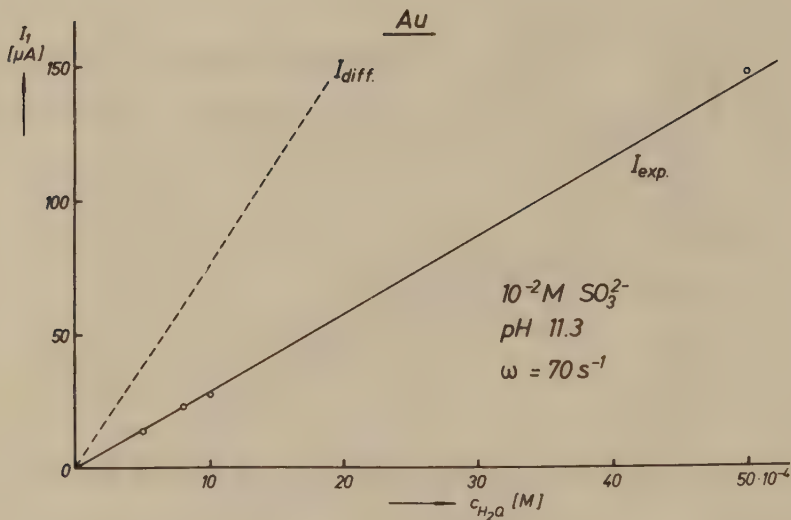


Abb. 33: Hydrochinonoxidation in Gegenwart von Sulfid an der Au-Elektrode.
Höhe der 1. Stufe als Funktion der Hydrochinonkonzentration bei konstantem Überschuß an Sulfid bei 25°C.

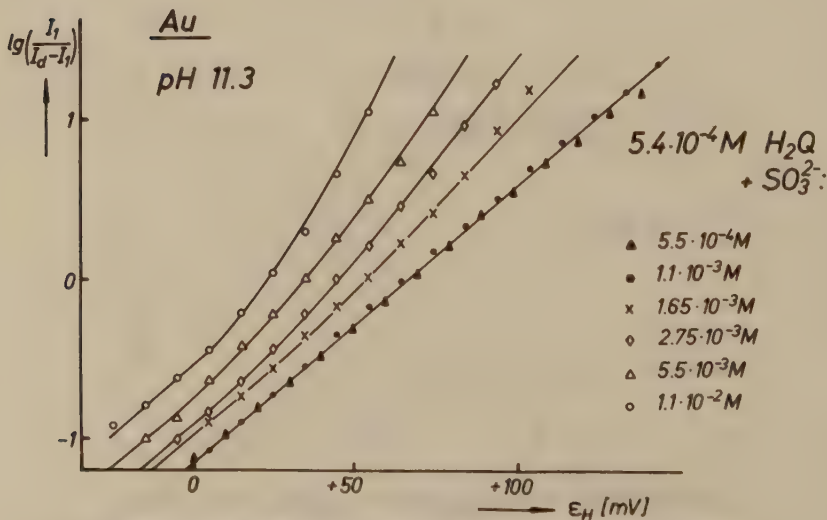


Abb. 34: Oxidation von Hydrochinon in Gegenwart verschiedener Sulfidkonzentrationen an der rotierenden Au-Elektrode. Logarithmische Analyse der 1. Stufe der Strom-Spannungskurve.

die nachgelagerte Reaktion keine Rolle. Daher erhält man denselben Richtungsfaktor (58 mV) wie beim gleichen pH (11,3) für H_2Q allein. Die an der verkleinerten Elektrodenoberfläche ablaufende diffusionskontrollierte Elektrodenreaktion entspricht somit dem für H_2Q angegebenen Oxidationsmechanismus, der mit einem neben der Durchtrittsreaktion gleichzeitig eingestellten Dismutationsgleichgewicht verstanden werden kann. Mit steigender Sulfitkonzentration macht sich der Einfluß der homogenen chemischen Reaktion auf den gemessenen Strom immer mehr bemerkbar: Die logarithmische Analyse ergibt eine Steigung von 28 mV, was auf eine Erhöhung der an der Durchtrittsreaktion beteiligten Elektronen von $2 \rightarrow 4$, allerdings unter der Annahme gleichzeitig eingestellter Dismutationsgleichgewichte mit Konstanten im Bereich von ca. 4 hinweist. Dieses Ergebnis erscheint vernünftig, da die logarithmische Analyse der H_2QSO_3H -Stufe bei $pH > 10$ ebenfalls einen Richtungsfaktor von 60 mV ergibt, also auf zwei 1-Elektronenschritte mit parallel verlaufender Dismutation hinweist. Daß die Dismutationskonstante der Sulfonsäure größer ist, spielt für die Strom-Spannungskurven keine merkliche Rolle.

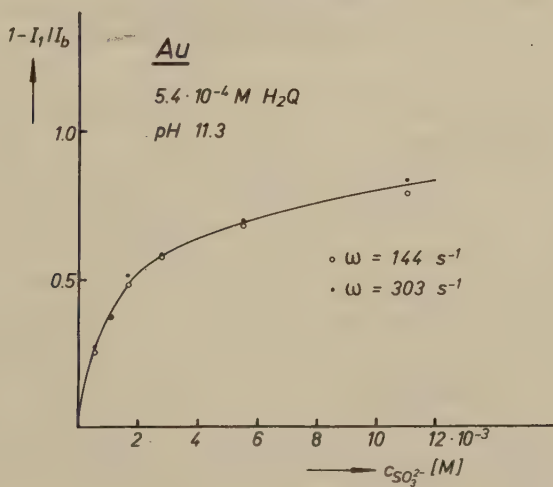


Abb. 35: Hydrochinonoxidation an Au in Gegenwart von Sulfit. Auswertung der ersten Stufe als durch Adsorption von Sulfit bedingt (siehe Text). Parameter: Drehzahl

Unter Verwendung der an der Pt - Elektrode oder mit der Strömungsapparatur gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k für die Sulfonierungsreaktion, kann man den an der Goldelektrode zu erwartenden Grenzstrom berechnen. In erster Näherung kann der Quotient $i_1/i_{\text{ber}} = 1 - \Theta$ gesetzt werden. Wenn Θ von der Sulfitkonzentration abhängt, so muß $1 - i_1/i_{\text{ber}} = \Theta$ als $f[\text{SO}_3^{2-}]$ eine Adsorptionsisotherme liefern. In Wirklichkeit kann $1 - i_1/i_{\text{ber}}$ jedoch nur in etwa proportional Θ sein, da an teilweise bedeckten Elektroden die Diffusionsverhältnisse nicht mehr streng eindimensional sind, wie es die angewendeten Gleichungen verlangen und nicht angenommen werden kann, daß die Reaktion an den bedeckten Oberflächenanteilen völlig blockiert ist. In Abb. 35 ist $1 - i_1/i_{\text{ber}}$ gegen die Sulfitkonzentration aufgetragen. Der Kurvenverlauf läßt sich durch eine Adsorptionsisotherme gut annähern, die unabhängig von ω ist.

K. System $H_2Q/Phe/SO_3^{2-}$

Im vorigen Kapitel war der passivierende Einfluß des Sulfits auf die elektrochemische Oxidation des Hydrochinons untersucht worden. Es waren zwei Stufen beobachtet worden, eine reversible und eine stark irreversible.

Gibt man zu sulfithaltigen Hydrochinonlösungen eine kleine Menge Phenidon, so erhält man eine **einzig**e reversible Stufe beim Potential der ersten Stufe (Abb. 27). Dieser Effekt machte sich bereits bei Konzentrationsverhältnissen von $H_2Q/Phe = 20 : 1$ bzw. $SO_3^{2-}/Phe = 200 : 1$ deutlich bemerkbar. Eine im Rahmen einer genaueren Untersuchung der Strom-Spannungskurven durchgeführte logarithmische Analyse ergab in Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen H_2Q/Phe bzw. SO_3^{2-}/Phe folgende in Tab. 12 zusammengestellte Richtungsfaktoren m :

Tab. 12: Abhängigkeit des aus der logarithmischen Analyse gewonnenen Richtungsfaktors m von der Entwicklerzusammensetzung. Au-Elektrode, pH 11.3.

Konzentrationsverhältnisse

log. Analyse

Richtungsfaktor m

Versuchslösung 1:

$H_2Q : Phe = 20 : 1$

$1/72.5 \text{ mV}^{-1}$

$SO_3^{2-} : Phe = 200 : 1$

Versuchslösung 2:

$H_2Q : Phe = 16.4 : 1$

$1/65 \text{ mV}^{-1}$

$SO_3^{2-} : Phe = 164 : 1$

Versuchslösung 3:

$H_2Q : Phe = 4.2 : 1$

$1/56 \text{ mV}^{-1}$

$SO_3^{2-} : Phe = 42 : 1$

Die Tabelle zeigt deutlich die Abhängigkeit des Richtungsfaktors m von der Zusammensetzung der Lösung. Der aus den Meßkurven der Versuchslösung 1 ermittelte Richtungsfaktor $m=1/72.5\text{mV}^{-1}$ weist noch auf eine gewisse Irreversibilität hin, die jedoch mit wachsendem Phenidonanteil abnimmt, bis der für einen reversiblen 1-Elektronenschritt gültige Wert erreicht wird. Da aus spektroskopischen Messungen /17/ bekannt ist, daß sich sulfithaltige, gefärbte Phenidon-Radikal-Lösungen durch Zugabe von H_2Q sofort entfärben, liegt folgende Erklärung für den an den Strom-Spannungskurven beobachteten Effekt nahe:

Phenidon wird an der Goldelektrodenoberfläche adsorbiert. Das durch die Primäroxidation entstandene Radikal wird durch das in der Lösung vorhandene Hydrochinon bzw. die entstehende Hydrochinonmonosulfonsäure reduziert. Es stellt praktisch einen Elektronenvermittler an der Elektrodenoberfläche dar, sodaß der Gesamtprozess als Elektrokatalyse der H_2Q - Oxidation durch Phenidon beschrieben werden kann. Da die Höhe der Stufe der Summe der beiden Einzelstufen entspricht, muß die Geschwindigkeit der Regenerationsreaktion sehr hoch sein.

Die starke Abnahme der Sulfit Spitze nach Phenidonzugabe, weist auch hier eindeutig darauf hin, daß Phe bzw. sein Radikal an der Elektrodenoberfläche adsorbiert sein muß.

Die hier anhand der Strom-Spannungskurven beobachtete Form der SA befindet sich mit der in der Arbeitshypothese auf Seite 80 formulierten Möglichkeit in Übereinstimmung.

Ein im Gegensatz zum Gold vollkommen anderes Verhalten zeigte das System $\text{H}_2\text{Q}/\text{Phe}/\text{SO}_3^{2-}$ an glatten Platinelektroden. Wie aus den in Kap. J beschriebenen Versuchen bekannt ist, zeigen die in sulfithaltigen Hydrochinonlösungen erhaltenen Strom-Spannungskurven nur eine Stufe (abgesehen von der Sulfit Spitze). Nach Zugabe von Phenidon ergab sich praktisch keine Veränderung der Kurven, wenn man davon absieht, daß durch das zusätzlich anwesende Phenidon eine geringfügige Erhöhung des Grenzstromes resultiert. Auch eine Erhöhung der Reversibilität,

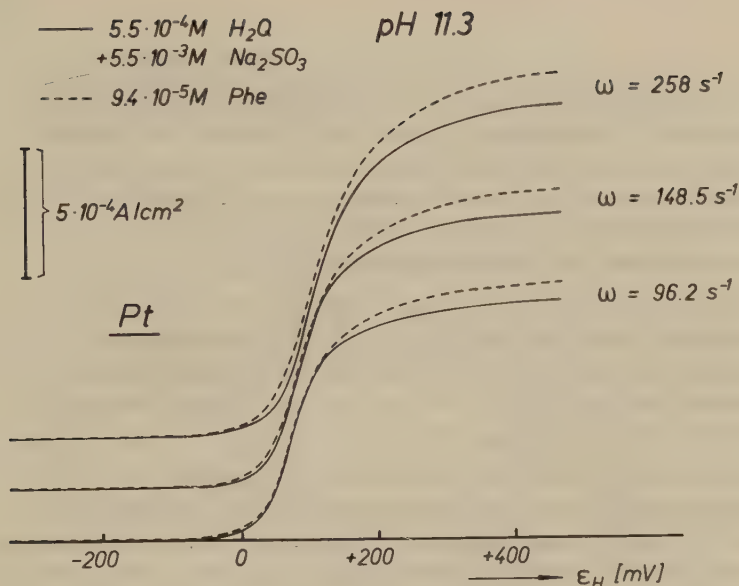


Abb. 36: Hydrochinonoxidation an der rotierenden Pt-Elektrode in Gegenwart von Sulfit ohne und mit Phenidonzusatz. Parameter: Drehzahl
Ordinate vergl. Abb. 4

was sich in einer größeren Steilheit der Strom-Spannungskurven ausdrücken sollte, konnte nicht beobachtet werden (Abb. 36). Dieses Ergebnis kommt nicht ganz unerwartet, da schon die Versuche in Kap. G darauf hinweisen, daß Phenidon an glatten Pt-Oberflächen anscheinend nicht oder nur in vernachlässigbarem Ausmaß adsorbiert wird und somit die am Gold beschriebene Elektrokatalyse nicht stattfinden kann.

Ein teilweise gegensätzliches Ergebnis lieferte eine Messung an der mit Schmiergelpapier grob aufgerauten Platinelektrode. Die erhaltenen Strom-Spannungskurven zeigten nach Zugabe von Sulfit zu H_2Q -Lösungen eine Zunahme der Irreversibilität, allerdings in nicht so starkem Maße wie die an Gold beobachtete.

Dieser Effekt trat jedoch nur nach längerem Stehenlassen der Elektrode in sulfithaltiger Lösung (ca. 5 Minuten) auf. Kleine Mengen Phenidon machten die Strom-Spannungskurve reversibler. Eine Verschiebung der Kurve um einige 100 mV zu negativeren Potentialen wie es von Bogdanov /28/ beschrieben worden war, konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Diese Messung läßt vermuten, daß die Rauigkeit der Elektrodenoberfläche einen gewissen Einfluß auf den Gesamtelektrodenprozess haben muß. Es ist zu vermuten, daß besonders Adsorptionsvorgänge (SO_3^{2-} -, Phe - Adsorption) von der Struktur der Elektrodenoberfläche abhängig sind.

Dieses Ergebnis macht den von Levenson /97/ während einer Diskussion geäußerten Hinweis verständlich, daß Superadditivität beim Diffusionstransferprozess auch an Platinkeimen beobachtet wurde. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß sich an den Platinkeimen unmittelbar zu Beginn des Entwicklungsprozesses Silber abscheidet, das gute katalytische Eigenschaften zeigte.

Über den Grad der Superadditivität an Platin im Vergleich zu Gold und Silber gibt es bisher keine Publikationen.

L. System $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}/\text{Phe}/\text{SO}_3^{2-}$ am Gold

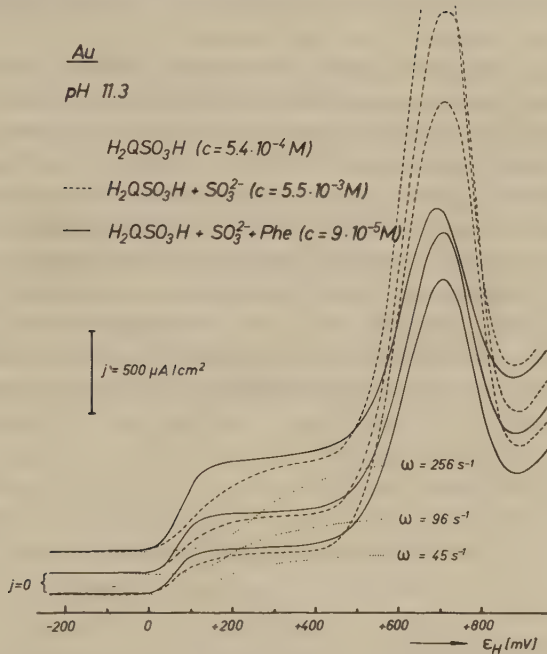


Abb. 37: Oxidation von Hydrochinonmonosulfonsäure an der rötierenden Au-Elektrode ohne und mit Zusatz von Sulfit und Phenidon.
25°C; Ordinate vergl. Abb. 4

Die mit diesem Entwicklersystem an Au erhaltenen Strom-Spannungskurven zeigt Abb. 37.

Wie schon in Kap. D ausführlich beschrieben, zeigt $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ an Au-Elektroden ein praktisch vollkommen irreversibles Verhalten. Nach Zugabe von Sulfit ist jedoch eine deutliche Abnahme der Irreversibilität festzustellen. Die Strom-Spannungskurve wird zu negativeren Potentialen verschoben, die Höhe der Stufe bleibt jedoch gleich. Dies läßt sich auch hier verstehen, wenn

man wie bei Phenidon (vergl. S. 77) annimmt, daß an der durch SO_3^{2-} - Ionen veränderten Goldelektrodenoberfläche eine Passivierung durch Adsorption von Oxidationsprodukten der Sulfonsäure nur in geringerem Umfang möglich ist. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die entstandene Chinonmonosulfonsäure in einer langsamen Folgereaktion zur Hydrochinondisulfonsäure abreagiert und so das Potential durch diesen Effekt zusätzlich bei negativen Werten gehalten wird. Zugaben kleiner Mengen Phenidon ergeben eine weitere Erhöhung der Reversibilität. Dieser superadditive Effekt kann auch hier durch den für das System $\text{H}_2\text{Q}/\text{SO}_3^{2-}/\text{Phe}$ an Gold vorgeschlagenen Elektrodenmechanismus erklärt werden (Kap. K), allerdings bleibt die Zahl der an der Elektrodenreaktion beteiligten Elektronen auf 2 beschränkt, da sich die Oxidation der Disulfonsäure aus den beschriebenen Gründen nicht bemerkbar macht.

M. Messungen an der Strömungsapparatur zur Reduktion des Phenidonradikals.

Schon 1960 berichteten van Veelen und Ruyschaert /17/, daß das durch Oxidation mit Luftsauerstoff entstandene rot gefärbte Phenidonradikal nach Zugabe von Sulfit über mehrere Stunden stabil war. Spektroskopische Untersuchungen des Radikals liefern Banden bei $515 \text{ m}\mu$, $490 \text{ m}\mu$, $470 \text{ m}\mu$ sowie einer weiteren Bande im UV-Bereich bei $318 \text{ m}\mu$. Am besten läßt sich das Phenidonradikal durch die Absorptionsspitze bei $515 \text{ m}\mu$ charakterisieren. Nach Zugabe kleiner Hydrochinon-Mengen beobachteten die erwähnten Autoren eine sofortige Entfärbung der "anoxidierten" Phenidonlösungen. Spektroskopisch ließ sich keine der für das Radikal charakteristischen Banden mehr nachweisen. Offensichtlich war das Radikal durch Hydrochinon zum Phenidon reduziert worden. Über die Geschwindigkeit der Reaktion von H_2Q und $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ mit Phenidonradikal sind bis heute keine Messungen verfügbar. Wir haben daher diese Reaktionen mit der Strömungsmethode untersucht.

Alle Messungen wurden unter strengem Ausschluß von Luftsauerstoff durchgeführt. Der Reaktionsablauf wurde bei der Wellenlänge $515 \text{ m}\mu$ beobachtet. Die Meßtemperatur betrug 25°C . Weitere experimentelle Einzelheiten siehe Kap. J.

Die Phenidonoxidation zum Radikal erfolgt mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ quantitativ. Es wurden daher zuerst die Phenidon- und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung im Verhältnis 1 : 1 vorgemischt und dann erst die Hydrochinon- bzw. Hydrochinonmonosulfonsäure-Lösung dazugespritzt. Die Messungen wurden bei pH 13 durchgeführt, da bei dieser OH^- -Konzentration eine vollkommene Dissoziation der H_2Q -Verbindungen vorliegt und so eine Reduktion des Phenidonradikals ausschließlich durch das Dianion des H_2Q bzw. des 3-fach geladenen Anions der $\text{H}_2\text{QSO}_3\text{H}$ angenommen werden kann.

Die Messungen mit Hydrochinon als Reduktionsmittel zeigten einen so schnellen Reaktionsablauf, daß eine Messung der Reaktionsgeschwindigkeit an der Strömungsapparatur nicht mehr

möglich war, auch wenn die Konzentration der Reaktionspartner auf die geringsten mit der Empfindlichkeit der Meßapparatur noch registrierbaren Werte herabgesetzt worden waren. Man konnte daher nur eine Geschwindigkeitskonstante k abschätzen. Es ergab sich ein Wert $k > 5 \cdot 10^7$ l/Molsec.

Im Gegensatz zu diesem Ergebnis ließ sich der zeitliche Reaktionsverlauf mit H_2QSO_3H als Extinktionsabnahme verfolgen. Die Messungen ergaben einen Wert für k von $1 \pm 0.1 \cdot 10^7$ l/Molsec. Die langsamere Reaktionsgeschwindigkeit mit H_2QSO_3H als Reduktionsmittel läßt sich möglicherweise durch eine sterische Hinderung, die durch die relativ große $-SO_3^-$ - Gruppe verursacht wird, erklären. Bei der Elektronenübertragung zwischen Phenidonradikal und Reduktionsmittel muß wahrscheinlich eine koplanare Orientierung der Partikel angenommen werden, die für die Reaktionspartner Radikal - Hydrochinonmonosulfonsäure schwerer zu erreichen sein dürfte.

Bei pH-Werten < 13 wurden noch keine kinetischen Messungen zur Reduktion des Phenidonradikals mit H_2Q bzw. H_2QSO_3H durchgeführt. Einige qualitative Vorversuche bei $pH < 13$ ergaben, daß die Reduktionsgeschwindigkeit bei pH-Werten < 8 stark abnimmt, bis schließlich bei pH 6 praktisch keine Entfärbung der Phenidonradikal-Lösung durch H_2Q beobachtet werden konnte. Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß es sich um eine pH-abhängige Reaktion handelt, wobei besonders das Dianion des Hydrochinons als die am stärksten reaktive Form angesehen werden muß. Während die erleichterte Elektronenabgabe der protonenarmen Formen von Umberger /98/ auf die Verringerung der bei der Abspaltung zu überwindenden Coulomb-Kräfte zurückgeführt wird, macht Eggers /1/ vor allem die Erhöhung der Zahl einsamer Elektronenpaare verantwortlich.

V. Aufbau und Test der elektrochemischen Meßapparatur

N. Aufbau

1. Elektrode

Die rotierende Elektrode einschließlich Elektrolysegefäß und der als Antriebsaggregat dienende Elektromotor waren an einem massiven Stativ montiert. Das Stativ bestand aus einer 35 x 40 cm großen Eisenplatte in die eine 45 cm hohe Stahlsäule ($\varnothing$ 5 cm) verschraubt ist. Der Antriebsmotor war durch ein beidseitig isoliertes Aluminiumblech von der Meßzelle abgeschirmt und wurde so als "Brumquelle" ausgeschlossen.

Die Kraftübertragung erfolgte mit Keilriemen über je 2 Riemenscheiben verschiedener Größe, wodurch die Drehzahl grob verändert werden konnte. Um eine hohe Drehzahlkonstanz zu erreichen wurde der Elektromotor über einen Drehzahlgenerator (Regelantrieb) getrieben, der die eingestellten Drehzahlen mit einer Genauigkeit von ± 0.1 Hz konstant hielt. Die Drehzahlmessungen wurden photoelektrisch mittels eines Phototachometers der Firma Yokogawa (Typ 2607) durchgeführt.

Unmittelbar unterhalb der beiden an der Elektrodenwelle befestigten Riemenscheiben waren zwei voneinander isolierte Schleifringe aus Kupfer angebracht (Abb. 38a). Über den oberen konnte der Scheibenstrom, über den unteren der Ringstrom abgegriffen werden. Die Stromzuführung erfolgte durch Graphitbolzen, die durch Federn leicht an die beiden Schleifringe angedrückt werden.

Der Elektrodenkörper mußte schnell zu montieren sein, da die Elektrode vor jeder Meßreihe auf einen reproduzierbaren Zustand gebracht wurde und zum anderen verschiedene Elektrodenmaterialien verwendet werden sollten. Hierzu diente ein Feingewinde, das am unteren Ende der Welle eingeschnitten war (Abb. 38b).

Der Aufbau des Elektrodenkörpers geht aus Abb. 38b hervor. Die benutzten Meßelektroden befanden sich in der Stirnfläche eines Hostafion C - Zylinders. Sowohl Scheibe als auch Ring wurden in den Hostafion C - Zylinder eingepreßt, indem der Durch-

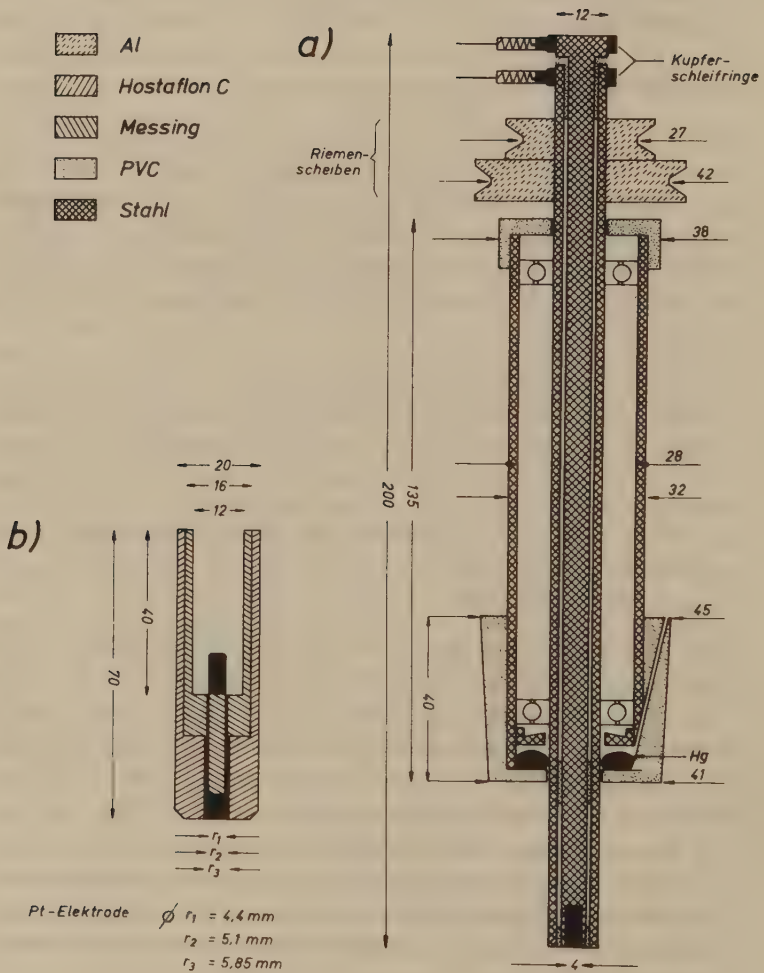


Abb. 38: Rotierende Scheiben-Ring-Elektrode im Längsschnitt.

a) Lager und Achse

b) Elektrode

messer der Hostaflon - Hülse um 0.01 - 0.02 mm kleiner als der des Pt - Zylinders, bzw. - Ringes belassen wurde. Hierdurch wurde ein Einkleben der Meßelektroden überflüssig und ein Einwandern des Elektrolyten in den Raum zwischen Meßelektrode und Hostaflon C während aller Experimente vermieden. Dieses Verfahren verlangt als Werkstoff allerdings das dem normalen Teflon an Festigkeit überlegene Hostaflon C.

Der elektrische Kontakt zwischen Scheibe und Kupferschleifring wurde zunächst am Ende des Pt- bzw. Goldzylinders durch Auflöten eines Messingzylinders erreicht, der am Ende des abnehmbaren Elektrodenkörpers (Abb. 38b) als Gewindezypfen ausgebildet war und so die Stromleitung durch das innere Rohr der rotierenden Hohlwelle zum Schleifring vermittelte. Wie ebenfalls aus Abb. 38b zu ersehen ist, wurde der Kontakt zwischen Ringelektrode und zugehörigem Schleifring auf ähnliche Weise hergestellt.

2. Meßzelle

Die Konstruktion der Meßzelle ist in Abb. 39 dargestellt.

Das eine Elektrodengefäß enthielt die Bezugslektrode (BE), das andere in U-förmiger Anordnung Arbeitselektrode (AE) und Gegenelektrode (GE).

Da alle Messungen im alkalischen Bereich durchgeführt wurden, diente eine Hg/HgO-Elektrode mit 0.1n NaOH-Elektrolyten als Bezugslektrode. Die Gegenelektrode war als glattes Pt - Blech ausgebildet, die durch eine Fritte vom Versuchsvolumen abgetrennt wurde. Der Arbeitselektrode gegenüber befand sich im Abstand von 2 - 3 mm das Ende einer Lugginkapillare. Sie wurde mit einem Glasrohr nach unten über einen Dreiwegehahn (Czakohahn) aus dem Versuchsgefäß geführt und stand über einen zweiten Czakohahn mit dem Gefäß der Bezugslektrode in Verbindung. Das Flüssigkeitsvolumen zwischen den beiden Czakohähnen wurden vor jeder Versuchsreihe mit frischer 1n KNO_3 - Lösung gefüllt. Auf diese Weise konnte eine Diffusion zwischen Versuchselektrolyten und 0.1 n NaOH der BE weitgehend vermieden werden. Ein Austausch der

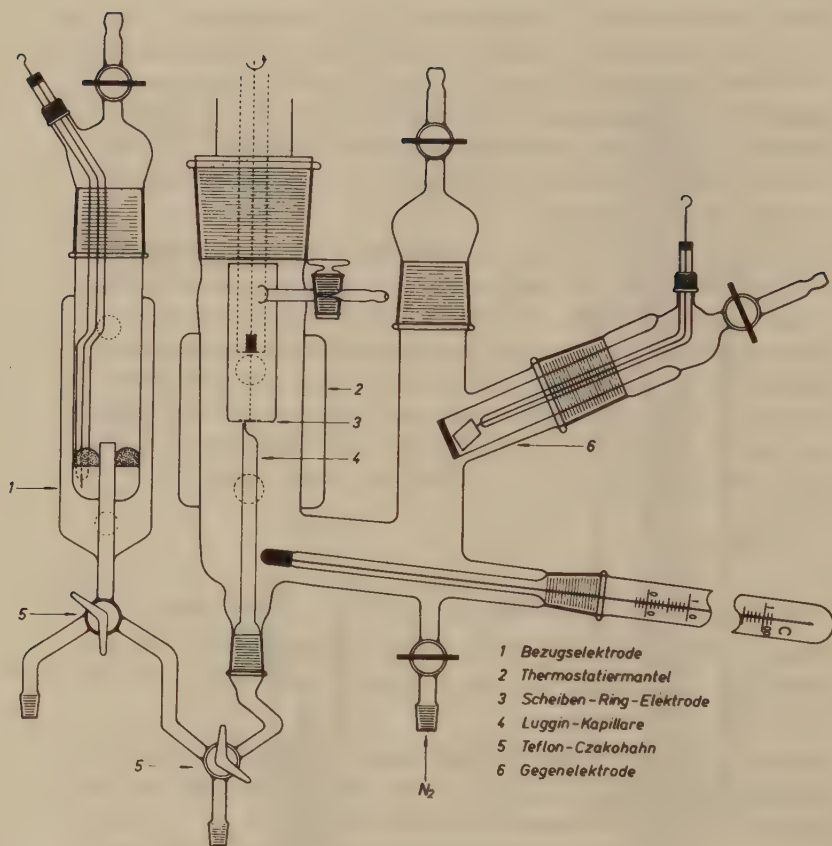


Abb. 39: Meßzelle

Die verwendeten Pt- bzw. Au-Scheibenelektroden hatten folgende Flächen:

Pt: $A = 0.152 \text{ cm}^2$

Au: $A = 0.080 \text{ cm}^2$

Natronlauge über der Hg/HgO - Paste war durch den Dreiwegehahn leicht möglich.

Die Versuchszelle wurde über Czakohahn und Glasrohr, das zur Lugginkapillare ausgezogen ist, blasenfrei gefüllt. Die Elektrolytmenge in der Meßzelle wurde so gewählt, daß die AE etwa 3 - 4 mm in die Lösung eintauchte. Dazu war ein Flüssigkeitsvolumen von 140 cm^3 erforderlich. Diese Menge wurde in einer geeichten Pipette abgemessen.

Die Meßzelle war thermostatisierbar. Da aus glastechnischen Gründen neben der Bezugsselektrode nur der Bereich der rotierenden Elektrode von einem Thermostatierrmantel umgeben werden konnte, wurde als zusätzliche Temperaturkontrolle ein Eichthermometer in die Nähe der Arbeitselektrode gebracht. Die Meßtemperatur konnte mit Hilfe eines Umwälzthermostaten auf $\pm 0.05^\circ\text{C}$ eingestellt werden.

3. Elektrische Meßanordnung

Zur streng linearen Änderung des Potentials der Versuchselektrode mit der Zeit diente eine potentiostatische Schaltung.

Der Schaltplan der elektronischen Apparatur findet sich im Anhang S.

Das Blockschaltbild der bei unseren Versuchen verwendeten Meßanordnung ist in Abb. 40 wiedergegeben. Der Potentiostat P ist einmal über einen Dreiecksspannungsgenerator D und eine variable Gleichspannung mit Erde und zum anderen mit der Bezugsselektrode BE und durch diese über die Lugginkapillare, Elektrolyt und Arbeitselektrode AE ebenfalls mit der Erde verbunden.

Die potentiostatische Schaltung sorgt dafür, daß die Spannung zwischen Arbeitselektrode und Bezugsselektrode U_{ist} unabhängig vom fließenden Strom genau der angegebenen Sollspannung U_{soll} folgt. Das Potential ϵ ist die Spannung zwischen Arbeits- und Bezugsselektrode und damit $\epsilon = - U_{\text{ist}}$.

Als Maß für den Strom durch die Zelle Z wird der Spannungsabfall an einem Präzisionsmeßwiderstand W im Ausgang des Potentiostaten abgegriffen. Zur Registrierung der Strom-Spannungskurven wurde

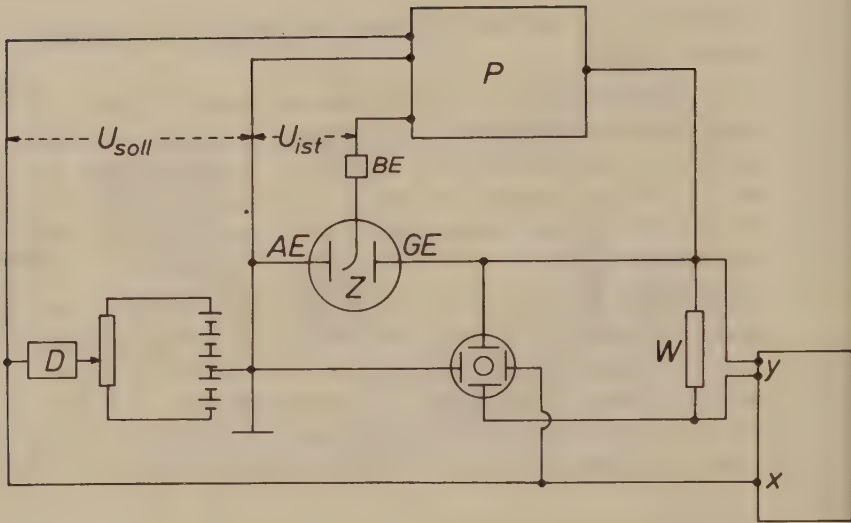


Abb. 40: Blockschaltbild der elektrochemischen Meßanordnung.

Rotierende Scheibenelektrode.
Z = Meßzelle
AE = Arbeitselektrode
BE = Bezugselektrode
GE = Gegenelektrode
D = Dreieckspannungsgenerator
P = Potentiostat
W = Präzisionsmeßwiderstand
O = Oszillograph

Für Messungen an der Ring-Scheibenelektrode ist das Blockschaltbild durch ein Potentiometer (zum Anlegen eines konstanten Potentials an die Ringelektrode), einen unabhängigen zweiten Potentiostaten und einen XY_1Y_2 - Schreiber zu ergänzen.

(Weitere Einzelheiten siehe Schaltpläne der elektronischen Apparatur im Anhang).

bei hinreichend langsamer Spannungsänderungsgeschwindigkeit ein XY/YT - Schreiber (Servogor Typ RE 551, Metrawatt AG Nürnberg) verwendet, bei größerem dU/dt ein Oszillograph der Firma Hewlett-Packard (Typ 141 A).

0. Test der rotierenden Anordnung

1. Elektrodenvorbehandlung und Herstellung der Versuchslösungen

a) Elektrodenvorbehandlung

Die verwendeten Elektrodenmaterialien waren Platin, Gold und Graphit. Alle Elektroden wurden vor jeder Messung mit drei Diamantpasten abnehmender Korngröße ($7\text{ }\mu\text{m}$, $1\text{ }\mu\text{m}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$) auf Winter-Box-Diaplast Schleifscheiben poliert. Dazwischen wurde die Elektrode gründlich mit destilliertem Wasser abgespült. Zum Polieren eines bestimmten Elektrodenmaterials wurde jeweils nur eine ganz bestimmte Schleifscheibe verwendet. Anschließend wurde die Elektrode mehrfach im Potentialbereich von -1500 mV bis $+700\text{ mV}$ (bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode) mit einer Potentialänderungsgeschwindigkeit von 200 mV/sec ca. 5 Minuten in der entsprechenden Pufferlösung vorpolarisiert. Dadurch konnte eine hohe Aktivität der Elektrode und eine gute Repeoduzierbarkeit der unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Strom-Spannungskurven erreicht werden.

b) Herstellung der Versuchslösungen

Sämtliche Pufferlösungen wurden aus 3-fach destilliertem Wasser und p. a. Chemikalien der Fa. Merck hergestellt. Als Puffersubstanzen dienten 0.1 n NaOH (pH 13), $0.1\text{ n Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{ H}_2\text{O}$ (pH 11.3) und $0.05\text{ n Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$ (pH 9.3). Der Boratpuffer enthielt als Leitsalz 0.1 n KNO_3 . Die pH-Werte wurden mit einer geeichten Glaselektrode überprüft.

Die Pufferlösung wurde in die Meßzelle eingefüllt und dort mit nachgereinigtem Spezialargon, das zusätzlich über BTS - Katalysator (BASF) und Chrom-(II)-sulfatlösung geleitet wurde, 15 Minuten lang gespült. Erst dann wurde der in Glaswägeschälchen auf einer Halbmikrowaage eingewogene Depolarisator in die

Pufferlösung eingebracht und durch weiteres 15-minütiges Spülen mit Argon gelöst. So konnte die besonders bei höheren pH-Werten sehr leicht einsetzende Autoxidation der photographischen Entwicklersubstanzen vermieden werden. Erst gegen Ende einer Versuchsreihe (nach ca. 40 - 60 Minuten) trat eine leichte Verfärbung der Versuchslösung auf.

2. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der verwendeten Substanzen, ihre Temperaturabhängigkeit und Berechnung von Diffusionsschichtdicken und Reynolds'schen Zahlen.

Die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Entwicklersubstanzen wurden aus den anodischen Grenzströmen an der Gold- und Platin-Elektrode bei Variation der Rotationsgeschwindigkeit ω bestimmt.

In Abb. 41 sind die drehzahlabhängigen Strom-Spannungskurven für die anodische Primäroxidation des Phenidons als Funktion des Potentials mit der Winkelgeschwindigkeit ω als Parameter bei 25°C dargestellt. Die Geschwindigkeit der Spannungsänderung betrug 20 mV/sec. Die Aufzeichnung der Meßkurven wurde nur bei kathodisch-anodischer Polarisierung vorgenommen. Eine Ausnahme wurde lediglich bei der drehzahl niedrigsten Kurve gemacht. Die anodische-kathodische Rückkurve ist mit der Hin-kurve annähernd identisch, was auf eine weitgehend gleichbleibende Elektrodenaktivität hinweist. Bei allen Drehzahlen ergaben sich über einen Potentialbereich von ca. 150 mV konstante Grenzströme i_d , sodaß eine genaue Auswertung möglich war.

Der Zusammenhang $i_d(\omega^{1/2})$ ist in Abb. 42 gegeben. Entsprechend Gleichung 13 liegen die Meßwerte für einen rein diffusionskontrollierten Elektrodenprozess auf einer Geraden, die durch den Koordinatenursprung geht. Das bestätigt, daß die Strömungsverhältnisse an der rotierenden Scheibe einwandfrei waren. Die den niedrigsten Drehzahlen zugehörigen Meßpunkte lagen meist etwas oberhalb der durchgezogenen Geraden, was auf die

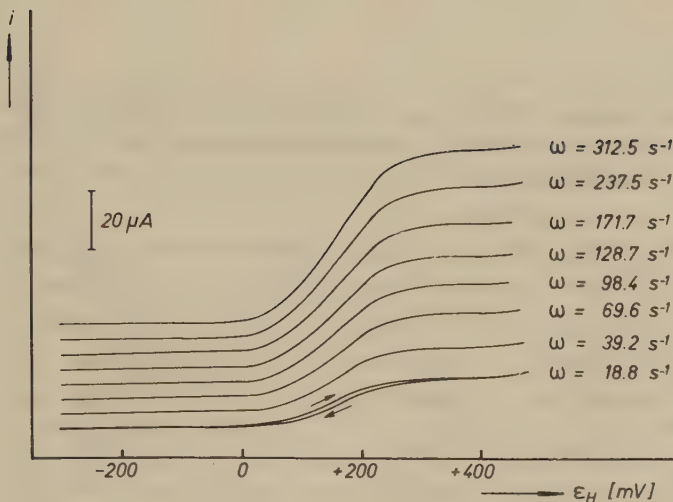


Abb. 41: Strom-Spannungskurven der Primäroxidation von Phenidon zum Radikal an der rotierenden Au-Elektrode.

Phe: $9.5 \cdot 10^{-4}$ M, pH 11.3 25°C
Ordinate vergl. Abb. 4

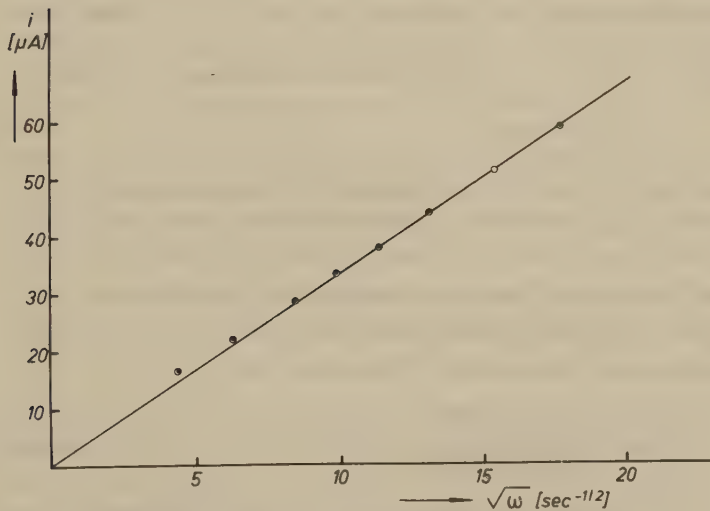


Abb. 42: Abhängigkeit des Diffusionsgrenzstromes von $\omega^{1/2}$. Primärschritt der Phenidonoxidation (Abb. 41). Zwei verschiedene Meßreihen mit gleicher Konzentration an Phenidon. pH 11.3, 25°C, rotierende Au-Elektrode

Tab. 13: Gemessene Diffusionskoeffizienten für Phenidon
bei verschiedenen Depolarisatorkonzentrationen.
Meßtemperatur 25°C.

$c_L \cdot 10^{-4} M$	$D_L \cdot 10^{-6}$ [cm ² /sec]	$a = 1.6126 + \left(\frac{D}{v}\right)^{0.36}$ 0.5704	$D_{korr} \cdot 10^{-6}$ [cm ² /sec]
4.00	6.42	1.6524	6.66
4.90	6.31	1.6521	6.58
5.85	6.29	1.6521	6.56
7.85	6.29	1.6521	6.56
9.50	6.24	1.6520	6.51
10.00	6.28	1.6521	6.55
11.50	6.23	1.6520	6.47
13.70	6.24	1.6520	6.51
15.70	6.31	1.6522	6.58

nachgelagerte Disproportionierungsreaktion und das relativ niedrige r_S/δ_N - Verhältnis zurückzuführen ist (siehe Kap. F und Tab. 15). Die Auswertung wurde dadurch nicht gestört.

In Tab. 13 sind die erhaltenen Meßwerte bei verschiedenen Depolarisatorkonzentrationen zusammengefaßt.

Die Auswertung erfolgte mit der Beziehung /36/

$$D = \left(\frac{i_d}{\omega^{1/2}} \frac{a v^{1/6}}{z F A c_L} \right)^{3/2} \quad (41)$$

$$a = 1.6126 + \left(\frac{D}{v} \right)^{0.36} \cdot 0.5704$$

a = dimensionsloser Faktor

Die Werte für die Viskositäten der verwendeten Pufferlösungen wurden aus den International Critical Tables, Vol. III entnommen, die Werte für die Dichte aus Landolt-Börnstein, 5. Teil.

Aus den in Tab. 13 zusammengestellten Meßwerten ergab sich für den Diffusionskoeffizienten des Phenidons ein Mittelwert von

$$D_{25^{\circ}\text{C}} = 6.55 \pm 0.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Die Abweichung der einzelnen Meßwerte vom Mittelwert liegt unter 2%. In Abb. 43 ist die Abhängigkeit von $(i_d/c_L \omega^{1/2})$ gegen die Depolarisatorkonzentration dargestellt. Die Messungen zeigen, daß die Größe $i_d/c_L \omega^{1/2}$ mit großer Genauigkeit konstant ist, wobei c_L zwischen $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ und $16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ und ω zwischen 20 und 320 sec^{-1} variiert wurden. Damit ist einerseits die Brauchbarkeit der hier verwendeten Konstruktion der rotierenden Scheibe bewiesen, andererseits ergeben sich genaue Werte für Diffusionskoeffizienten, die zur Berechnung von Grenzströmen unter weniger günstigen Versuchsbedingungen notwendig sind, wenn es um die quantitative Auswertung von Strom-Spannungskurven geht. Resultate für Phenidon sind in Tab. 14 für verschiedene Temperaturen wiedergegeben.

Tab. 14: Abhängigkeit des für Phenidon gemessenen Diffusionskoeffizienten von der Temperatur

$t^{\circ}\text{C}$	10.5	15	20	25	
$D_{\text{korr}} [\text{cm}^2/\text{sec}]$	4.84	5.22	5.86	6.43	$\cdot 10^{-6}$

Aus ihnen ergibt sich (Abb. 44) als Aktivierungsenergie für die Diffusion des Phenidonmoleküls ein Wert von 3.5 kcal/Mol. Dieser Wert befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem von anderen Autoren /96/ an Protonen in 4 molarer KCl - Lösung gemessenen Wert von 3.6 kcal/Mol im Temperaturbereich von 0 - 25°C .

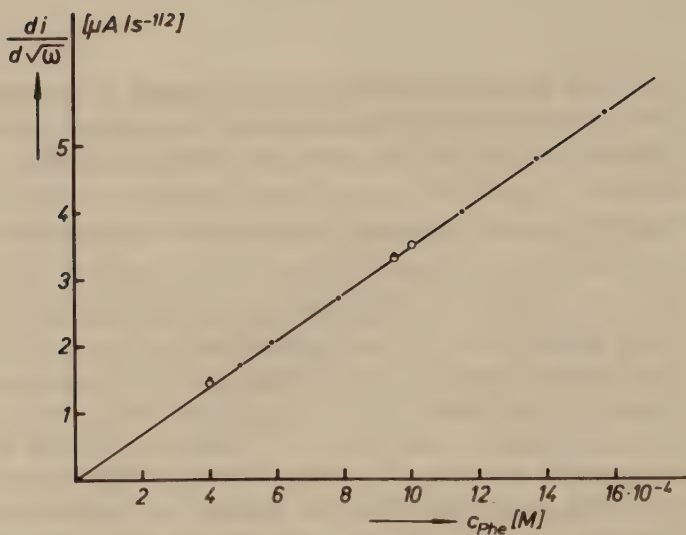


Abb. 43: Abhängigkeit des Quotienten $di/d\omega^{1/2}$ von der Phenidonkonzentration.
 Rotierende Au-Elektrode, pH 11.3 25°C

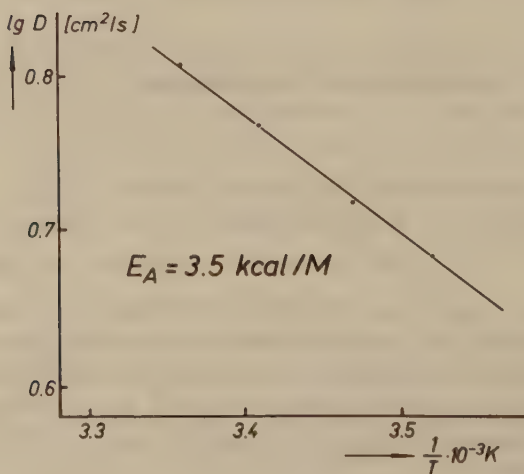


Abb. 44: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Phenidon.

Tab. 15: Zusammenstellung hydrodynamischer Kenngrößen

(Au-Elektrode, $r_S = 0.16$ cm, $r_Z = 0.55$ cm)

ω [sec ⁻¹]	δ_N [cm]	r_S/δ_N	r_Z/δ_N	$Re = \omega r_Z^2/\nu$
18.8	$29.0 \cdot 10^{-4}$	55.2	190	$0.57 \cdot 10^3$
39	$22.0 \cdot 10^{-4}$	72.8	250	1.08
70.6	$16.9 \cdot 10^{-4}$	94.7	326	2.14
96.7	$14.4 \cdot 10^{-4}$	111.2	382	2.93
128.3	$12.7 \cdot 10^{-4}$	126	433	3.89
171.6	$11.0 \cdot 10^{-4}$	145.5	500	5.20
237	$9.5 \cdot 10^{-4}$	169	579	7.18
313	$8.2 \cdot 10^{-4}$	195	671	9.49

In Tab. 15 sind einige mit dem für 25°C erhaltenen Diffusionskoeffizienten berechneten hydrodynamischen Kenngrößen der rotierenden Anordnung zusammengestellt. Da bei den theoretischen Betrachtungen eine unendlich ausgedehnte Scheibe vor- ausgesetzt wird, sollte das Verhältnis r_S/δ_N wenigstens 20 - 30 sein, damit eine Vernachlässigung der Randeffekte zulässig ist. Bei unseren Messungen an der Goldelektrode war das Verhältnis > 50 . Die in Tab. 15 eingetragenen Reynolds'schen Zahlen, bezogen auf den Scheiben- bzw. Zylinderradius zeigen, daß auch bei den höchsten von uns angewendeten Drehzahlen die Reynold'sche Zahl noch weit unter dem kritischen Wert von etwa $10^4 - 10^5$ liegt, bei dem laminare in turbulente Strömung umschlägt.

Analoge Messungen der Größe $i_d/c_L \omega^{1/2}$ für Hydrochinon und Hydrochinonmonosulfonsäure (Abb. 45) liefern bei Depolarisator-

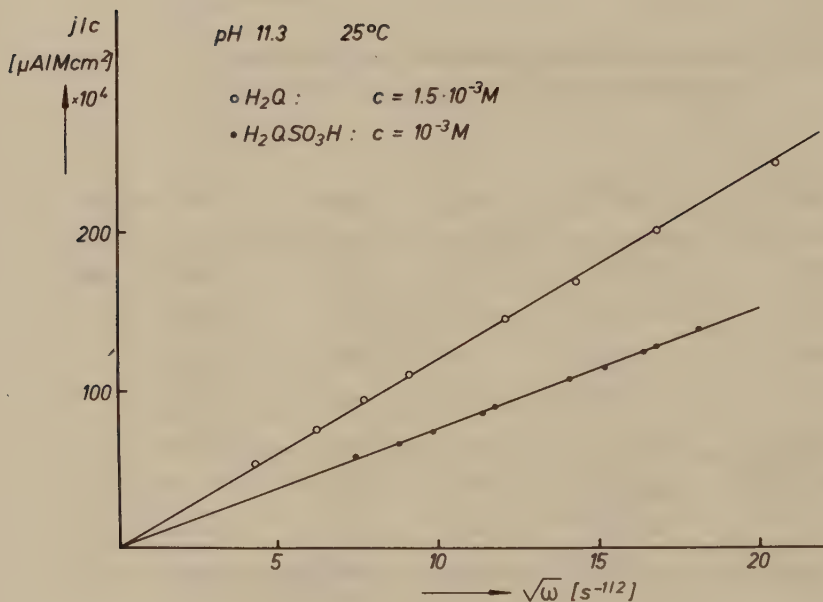


Abb. 45: Auf die Konzentration bezogene Grenzstromdichten von Hydrochinon und Hydrochinonmonosulfonsäure als Funktion der Rotationsgeschwindigkeit.

○—○ H_2Q , Au-Elektrode
 ●—● H_2QSO_3H , Pt-Elektrode

konzentrationen $\geq 10^{-3} M$ für 25°C nach Korrektur entsprechend dem Ansatz von Gregory und Riddiford /36/ folgende Diffusionskoeffizienten

$$D_{H_2Q} = 1.04 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

und

$$D_{H_2QSO_3H} = 5.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Eine Verfälschung der gemessenen Diffusionskoeffizienten durch die in Kap. F beschriebene Dismutation kann bei Depolarisatorkonzentrationen von $10^{-3} M$ ausgeschlossen werden.

Zur Auswertung der an der rotierenden Scheibenelektrode erhaltenen Grenzströme:

Sämtliche Grenzströme wurden durch direktes Vermessen des Abstandes zwischen Nullstromlinie und Grenzstrombereich (potential-unabhängiger Bereich der Strom-Spannungskurve) ausgewertet.

Dieses Auswerteverfahren ist erlaubt, wenn der Nullstrom so gering ist, daß er praktisch vernachlässigt werden kann und der Grenzstrom über einen ausreichend großen Potentialbereich parallel zur Nullstromlinie verläuft. Bei den von uns erhaltenen reversiblen Strom-Spannungskurven waren beide Bedingungen in ausreichendem Maße erfüllt.

Die Auswertung der in Kap. F 2 beschriebenen Strom-Spannungskurven (Ermittlung der Dismutationsgeschwindigkeitskonstante des Semichinons) durch Anlegen von Tangenten im Nullstrom- und Grenzstrombereich ergab bei hohen Drehzahlen auch mit dieser Methode eine deutliche Abweichung von der direkten Proportionalität zwischen Grenzstrom und $\omega^{1/2}$, wie sie schon in Abb. 13 erhalten wurde.

VI. Mathematischer Teil (von G. Platz)

P. Mathematische Herleitungen der in Kap. D und J verwendeten Gleichungen für die Strom-Spannungskurven an der rotierenden Scheibe

1. Theorie der Semichinongleichgewichtskonstante

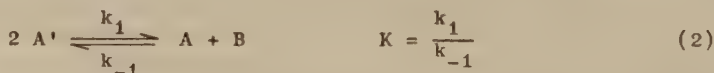
Die Geschwindigkeitskomponente v_x der Strömung einer Flüssigkeit senkrecht zu einer unendlich ausgedehnten rotierenden Scheibe ist nur abhängig vom Abstand x des betrachteten Volumenelementes von der rotierenden Oberfläche. Nach Cochran[37,94] erhält man (1):

$$v_x = \sqrt{v \cdot \omega} (0,51 \left(\frac{\omega}{v}\right) x^2 - 0,333 \left(\frac{\omega}{v}\right)^3 x^2 + 0,103 \left(\frac{\omega}{v}\right)^2 x^4 - 0,0127 \left(\frac{\omega}{v}\right)^{5/2} x^5 - 0,00283 \left(\frac{\omega}{v}\right)^3 x^6 + \dots) \quad (1)$$

Bei Scheiben mit dem endlichen Durchmesser d gilt dies nur im Bereich $0 \leq x \ll d$. Unter dieser Einschränkung sind konvektive Diffusion und Kinetik im stationären Fall durch gewöhnliche Differentialgleichungen zu beschreiben (3), die zumindest numerisch einfach zu lösen sind, wie es die folgenden Beispiele zeigen.



Unter Berücksichtigung der im flüssigen Medium ablaufenden Reaktion (2)



beschreibt das Differentialgleichungssystem (3), (4), (5) stationäre Diffusion und Kinetik.

$$D_A \cdot \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + k_1 c_A'^2 - k_{-1} c_A \cdot c_B = 0 \quad (3)$$

$$D_B \cdot \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} + v_x \frac{\partial c_B}{\partial x} + k_1 c_B'^2 - k_{-1} c_A \cdot c_B = 0 \quad (4)$$

$$D_{A'} \cdot \frac{\partial^2 c_{A'}}{\partial x^2} + v_x \frac{\partial c_{A'}}{\partial x} - 2k_1 c_B'^2 + 2k_{-1} c_A \cdot c_B = 0 \quad (5)$$

Randbedingungen: $x = 0: c_A = c_{A_0} \quad c_{A'} = c_{A'_0} \quad c_B = c_{B_0}$
 $x = \infty: c_A = c_{\bar{A}} \quad c_{A'} = 0 \quad c_B = 0$

Die Integration gelingt besonders einfach, wenn gilt

$$D = D_A = D_{A'} = D_B.$$

(3) + (4) + (5) ergibt (6).

$$D \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} (c_A + c_{A'} + c_B) + v_x \frac{\partial}{\partial x} (c_A + c_{A'} + c_B) = 0 \quad (6)$$

(4) + 2 · (5) ergibt (7).

$$D \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} (c_{A'} + 2c_B) + v_x \frac{\partial}{\partial x} (c_{A'} + 2c_B) = 0 \quad (7)$$

Gleichung (9) folgt aus (7) unter Berücksichtigung der Massenerhaltungsgleichung (8).

$$\frac{dn_A}{dt} + \frac{dn_{A'}}{dt} + \frac{dn_B}{dt} = 0 \quad (8)$$

$$c_A + c_{A'} + c_B = c_A \quad (9)$$

Integration von (7) führt zu (10) und (11).

$$z(x) - z(0) = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_{x=0} \int_0^x e^{-d/\eta} v(\eta) d\eta \quad d\xi \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{z(\infty) - z(0)}{\delta} \quad (11)$$

wobei

$$z = c_{A'} + 2c_B \quad (12)$$

und

$$\delta = \int_0^\infty e^{-d/\eta} v(x) dx d\xi \quad (13)$$

δ ist die "Diffusionsschichtdicke". Wenn $x \ll \sqrt{\frac{\omega}{v}}$, folgt aus (1) $v_x \approx 0,51 \cdot \omega^{3/2} \cdot v^{-1/2} x^2$. Dann erhält man nach Levich [88]:

$$\delta = 1,61 \cdot D^{1/3} \cdot v^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad (14)$$

Der Strom folgt unmittelbar aus (11).

$$i = -A \cdot F \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_{x=0} = A \cdot F \frac{c_{A_0} + 2c_{B_0}}{\delta} \quad (15)$$

Das Potential ist durch die Konzentrationen an der Oberfläche

der Scheibe bestimmt. Am Ort der Oberfläche gilt (16) und (17).

$$c_{A_0} + c_{A_0'} + c_{B_0} = c_{\bar{A}} \quad (16)$$

$$c_{A_0} + 2c_{B_0} = \frac{i\delta}{F \cdot D \cdot A} \quad (17)$$

Im reversiblen Fall gelten (18), (19) und (20).

$$\frac{c_{A_0'}}{c_{A_0}} = \exp \frac{F}{RT} (E - E_A) \quad (18)$$

$$\frac{c_{B_0}}{c_{A_0'}} = \exp \frac{F}{RT} (E - E_B) \quad (19)$$

$$\frac{c_{B_0}}{c_{A_0}} = \exp \frac{F}{RT} (E - E_0) \quad (20)$$

wobei

$$E_A = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \sqrt{K} \quad (21)$$

$$E_B = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \sqrt{K} \quad (22)$$

Aus (15), (16), (18), (19), (20), (21) und (22) folgen (23) und (24).

$$c_{A_0} = c_{\bar{A}} / [1 + \sqrt{K} \exp \frac{F}{RT} (E - E_0) + \exp \frac{2F}{RT} (E - E_0)] \quad (23)$$

$$i = A \frac{FD}{\delta} c_{\bar{A}} \frac{2 + \sqrt{K} \exp \frac{F}{RT} (E_0 - E)}{1 + [\exp \frac{F}{RT} (E_0 - E)] [\sqrt{K} + \exp \frac{F}{RT} (E_0 - E)]} \quad (24)$$

Verlaufen mindestens zwei der drei Durchtrittsreaktionen reversibel, ist die Stromspannungskurve unabhängig von den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} , da der Gleichgewichtszustand bereits an der Oberfläche der Scheibe erreicht ist, d.h. Gl.(18), (19) und (20) sind anzuwenden.

Mit hohen Werten der Geschwindigkeitskonstanten kann sich das Gleichgewicht in der Lösung in einem Bereich $b \ll \delta$ einstellen:

$$c_{A_0'}^2 = K \cdot c_{A_0} \cdot c_{B_0} \quad (25)$$

Hier erhält man die reversible Stromspannungskurve bei mindestens einer reversiblen Durchtrittsreaktion.

Bei unmittelbar an der Oberfläche eingestelltem Gleichgewicht und drei irreversiblen Durchtrittsreaktionen erfolgt die Berechnung der Stromspannungskurve aus (16), (25) und der Butler-Volmer-Gleichung (26):

$$\left. \begin{aligned} \frac{FD}{\delta} (c_{A_0} + 2c_{B_0}) = j = & F \cdot k_{01} \left[c_{A_0} \exp \frac{F}{RT} \alpha_1 (E - E_A) - c_{A_0} \exp(1 - \alpha_1) \right. \\ & \left. \frac{F}{RT} (E - E_A) \right] \\ & + F \cdot k_{02} \left[c_{A_0} \exp \frac{F}{RT} \alpha_2 (E - E_B) - c_{B_0} \exp(1 - \alpha_2) \right. \\ & \left. \frac{F}{RT} (E - E_B) \right] \\ & + 2F \cdot k_{03} \left[c_{A_0} \exp \frac{2F}{RT} \alpha_3 (E - E_B) - c_{B_0} \exp(1 - \alpha_3) \right. \\ & \left. \frac{2F}{RT} (E - E_0) \right] \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

oder

$$\beta_1 A_0 + \beta_2 A'_0 + \beta_3 B_0 = 0 \quad (27)$$

wobei

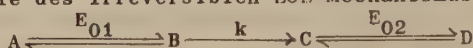
$$\beta_1 = k_{01} \exp \frac{F}{RT} \alpha_1 (E - E_A) + 2k_{03} \exp \frac{2F}{RT} \alpha_3 (E - E_0)$$

$$\beta_2 = -k_{01} \exp \frac{F}{RT} (1 - \alpha_1) (E - E_A) + k_{02} \exp \frac{F}{RT} \alpha_2 (E - E_B) - \frac{D}{\delta}$$

$$\beta_3 = -k_{02} \exp(1 - \alpha_2) \frac{F}{RT} (E - E_B) - 2k_{03} \exp \frac{2F}{RT} (1 - \alpha_3) (E - E_0) - \frac{2D}{\delta}$$

Bei mindestens zwei irreversiblen Durchtrittsreaktionen und an der Oberfläche nicht eingestelltem Gleichgewicht ist die irreversible Stromspannungskurve aus (16), (27) und (3), (4) oder (5) durch numerische Integration zu erhalten.

2. Theorie des irreversiblen ECE-Mechanismus



Die Stromspannungskurve soll hier mit Hilfe eines vereinfachenden Modelles angenähert werden [94]. Bei Diffusion ohne chemische Reaktion der diffundierenden Teilchen gilt nach Levich [88]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - D F \frac{c - c_0}{\delta}$$

Man behandelt nun die konvektive Diffusion an der rotierenden Scheibe als nicht konvektiv unter Annahme eindimensionaler Diffusion innerhalb einer durch Gleichung (14) definierten Diffusionsschicht der Dicke δ . Berücksichtigt man eine Umwandlung der diffundierenden Teilchen innerhalb der Diffusionsschicht, so gelingt die Berechnung in Näherung unter der Annahme nichtkonvektiver Diffusion mit konstant bleibender Diffusionsschichtdicke. Man erhält

$$D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} - k c_B = 0 \quad (28) \quad \text{und} \quad D_C \frac{\partial^2 c_C}{\partial x^2} + k c_C = 0 \quad (29)$$

Dieses Modell wäre exakt gültig, wenn

$$v_x = 0 \quad \text{für} \quad 0 < x < \delta \quad \text{und} \quad v_x \gg 0 \quad \text{für} \quad x > \delta$$

Diese Bedingung ist nur unvollständig erfüllt, Zur Prüfung des Modells verglichen Tong, Liang und Ruby [94] nach Gl. (1) mit Hilfe eines Analogrechners berechnete Diffusionsströme mit den aus dem einfachen Modell erhaltenen Ergebnissen und fanden gute Übereinstimmung, die definitionsgemäss für $k = 0$ exakt war.

Der Strom der Teilchen A i_A ist gegeben durch:

$$i_A = \frac{zF \cdot D \cdot A}{\delta_A} (c_A - c_A^0) \quad (30)$$

Integration der Gleichung (28) unter Berücksichtigung der Randbedingungen

$$c_B(x = 0) = c_B^0$$

$$c_B(x = \delta_B) = 0$$

ergibt den Konzentrationsverlauf von B (Gl. (31)).

$$c_B = c_B^0 \left(\cosh\left(\sqrt{\frac{k}{D_B}} x\right) - \frac{1}{\tanh\left(\sqrt{\frac{k}{D_B}} \delta_B\right)} \sinh\left(\sqrt{\frac{k}{D_B}} x\right) \right) \quad (31)$$

Wegen der Massenerhaltung ist der Strom der Teilchen B an der Stelle $x = 0$ gleich dem Strom der Teilchen A an der Stelle $x = 0$. Nach dem ersten Fick'schen Gesetz gilt:

$$i_B = zF \cdot A \cdot D_B \cdot \left(\frac{\partial c_B}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (32)$$

Aus (31) und (32) folgt (33):

$$c_B^0 = \frac{i_A \cdot \delta_B}{zF \cdot A \cdot D_B} \cdot TH \quad (33)$$

wobei $TH = \left[\tanh \left(\sqrt{\frac{k}{D_B}} \delta_B \right) \right] / \left(\sqrt{\frac{k}{D_B}} \delta_B \right)$

Unter Annahme der Gültigkeit der Butler-Volmer-Gleichung (34) erhält man nach einfacher Rechnung aus (33) und (30) die Potentialabhängigkeit des Stromes i_A (Gl.(35)).

$$i_A = zF \cdot A \cdot k_{01} \left(c_A^0 \exp \frac{zF}{RT} \alpha_1 (E - E_0) - c_B^0 \exp \frac{zF}{RT} (\alpha_1 - 1) (E - E_0) \right) \quad (34)$$

$$i_A = \frac{zF \cdot A \cdot D_A c_A}{\delta_A} \cdot \frac{1}{1 + \frac{D_A}{\delta_A k_{01}} \exp \alpha_1 \frac{zF}{RT} (E_0 - E) + \frac{D_A \delta_B}{D_B \delta_A} TH \exp \frac{zF}{RT} (E_0 - E)} \quad (35)$$

Mit $k_0 \rightarrow \infty$ erhält man aus Gl.(35) die von Tong angegebene Stromspannungskurve für den reversiblen E-C-Mechanismus, mit $k = 0$ das von Heckner und Möller [99] für den irreversiblen E-Mechanismus gefundene Ergebnis.

Der Konzentrationsverlauf des aus B entstehenden Produktes C ist durch Integration von Gl.(29) zu erhalten. Hierbei ist zu beachten, dass die Diffusionsschichtdicke vom Diffusionskoeffizienten abhängt. Da sich die Diffusionsschichtdicken nur wenig unterscheiden, ist folgende Näherung erlaubt: Gl.(29) gilt im Bereich $0 < x < \delta_C$, auch wenn $\delta_C > \delta_B$.

Aus (28) und (29) erhält man:

$$D_C \frac{\partial^2 c_C}{\partial x^2} + D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} = 0 \quad (36)$$

Daraus folgt:

$$c_C(x) = \frac{D_B}{D_C} (c_B(x) - c_B(\delta_C)) + \gamma (x - \delta_C). \quad (37)$$

Aus (37) erhält man durch Differentiation unter Berücksichtigung von (32) und (38) den Wert der Integrationskonstanten (39):

$$i_C = zF \cdot D_C \cdot A \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (38)$$

$$\gamma = \frac{i_C - i_A}{zF \cdot D_C \cdot A} \quad (39)$$

wegen der Massenerhaltung sind i_C und der Strom des Reaktionsproduktes D an der Elektrodenoberfläche gleich. Es gilt:

$$i_C = i_D = \frac{zF \cdot D_D \cdot A}{\delta_D} \cdot c_{D_0} \quad (40)$$

(c_D im Innern der Lösung sei 0)

Setzt man (39), (37) und (40) in die Butler-Volmer-Gleichung für den Strom i_C ein, erhält man nach einfacher Umformung:

$$i_C = i_A \left(\frac{1 - FN}{1 + FN_1 + FN_2} \right) \quad (41)$$

wobei

$$FN = \frac{\delta_B}{\delta_C} \operatorname{TH} \left\{ 1 - \operatorname{CosH} \left(\sqrt{\frac{k}{D_B}} \delta_C \right) + \left[\operatorname{SinH} \left(\sqrt{\frac{k}{D_B}} \delta_C \right) \right] / \sqrt{\frac{k}{D_B}} \delta_C \right\}$$

$$FN_1 = \frac{D_C}{\delta_C k_{02}} \cdot \exp \frac{zF}{RT} \alpha' (E'_0 - E)$$

$$FN_2 = \frac{D_C \cdot \delta_D}{D_D \cdot \delta_C} \exp \frac{zF}{RT} (E'_0 - E)$$

Der gesamte gemessene Strom ist die Summe $i_A + i_C$ (42).

$$i = i_A \left(1 + \frac{1 - FN}{1 + FN_1 + FN_2} \right) \quad (42)$$

Für $E \rightarrow \infty$ und $D_A = D_B = D_C = D_D$ erhält man den von Karp und Meites [91] angegebenen Ausdruck für den Grenzstrom.

Verzeichnis der Abkürzungen:

A	Elektrodenfläche
c_A	Konzentration des Stoffes A im grossen Abstand von der rotierenden Scheibe
c_N	Konzentration des Stoffes N in der Lösung
$c_N^0 = c_{N_0}$	Konzentration des Stoffes am Ort der Elektrodenoberfläche
D_N	Diffusionskoeffizient des Stoffes N
E	Potential gegen H_2 -Normal-Elektrode
E_A	Normalpotential der Reaktion $A \xrightleftharpoons{E} A'$
E_B	Normalpotential der Reaktion $A' \xrightleftharpoons{E} B$
E_0	Normalpotential der Reaktion $A \xrightleftharpoons{E} B$
E'_0	Normalpotential der Reaktion $C \xrightleftharpoons{E_0} D$
F	Faraday-Konstante
k	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $B \xrightarrow{k} C$
k_0, i	Geschwindigkeitskonstanten der Butler-Volmer-Gleichung
R	Gaskonstante
T	Temperatur (K)
α_i	Durchtrittsfaktoren
δ	Diffusionsschichtdicke
v	kinematische Viskosität der Lösung
ω	Winkelgeschwindigkeit

Literaturverzeichnis

1. Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden Band 2. Autorenkollektiv, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt /Main 1968
2. G. I. P. Levenson; Phot. Sci. Eng. 13 (1969) 299
3. O. Kendall; Brit. J. Phot. 100 (1953) 56
4. W. E. Lee, T. H. James; Phot. Sci. Eng. 6 (1962) 32
5. H. Lüppo-Cramer; Phot. Corr. 474 (1900) 161
6. A. u. L. Lumière, A. Seyewitz; B. J. Phot. 50 (1903) 646
7. W. Reinders, M. C. F. Beekers; Photogr. J. 74 (1934) 78
8. H. Frötschner; Phot. Ind. 35 (1937) 801
9. T. H. James; J. Franklin. Inst. 240 (1945) 15, 83, 229, 327
10. T. H. James; J. Phot. Soc. Amer. 9 (1943) 62
PSAJ (Phot. Sci. Tech.) 19 B (1953) 156
11. G. I. P. Levenson; Photogr. J. 88 B (1947) 102, 89 B (1949) 2, 83
12. J. F. Willems, G. F. van Veelen; Phot. Sci. Eng. 6 (1962) 39
13. J. F. Willems, G. F. van Veelen; Phot. Sci. Eng. 6 (1962) 49
14. J. F. Willems, G. F. van Veelen, A. Vandenberghe; Phot. Sci. Eng. 13 (1969) 312
15. H. Ulrich, H. Schueler; Phot. Sci. Eng. 4 (1960) 225
16. W. Jaenicke, H. Hoffmann, Z. Elektrochem. 66 (1962) 814
17. G. F. van Veelen, H. Ruysschaert; Phot. Sci. Eng. 4 (1960) 129
18. J. F. Willems; Phot. Sci. Eng. 15 (1971) 213

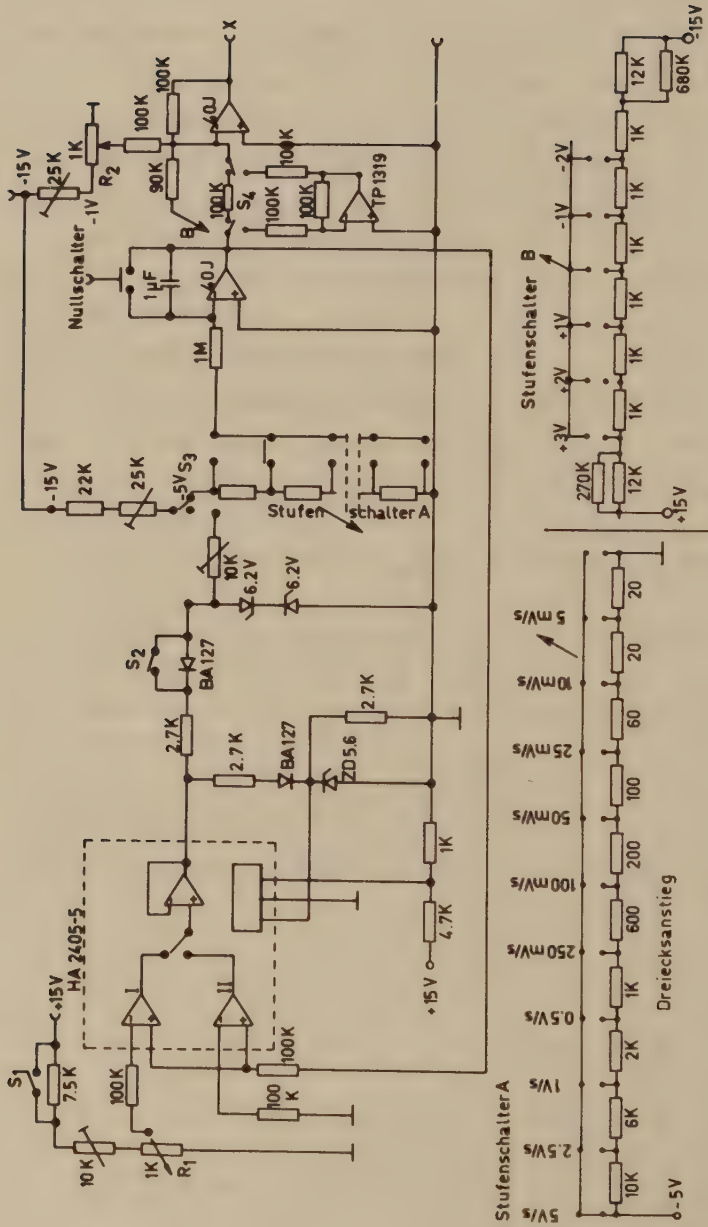
19. A. J. Axford, J. D. Kendall; Phot. Sci. Eng. 7 (1963) 113
20. E. Lehmann, E. Tausch; Phot. Korr. 71 (1935) 17
21. G. F. van Veelen, J. F. Willems; Phot. Sci. Eng. 7 (1963) 113
22. A. J. Axford; J. Phot. Sci. 7 (1959) 120
23. G. F. van Veelen; Phot. Sci. Eng. 13 (1969) 9
24. D. C. Shuman, T. H. James, Phot. Sci. Eng. 15 (1971) 119
25. L. F. A. Mason; J. Phot. Sci. 16 (1968) 177
26. R. G. Willis, F. E. Ford, R. B. Pontius; Phot. Sci. Eng. 14 (1970) 141
27. W. Jaenicke, H. Sutter; Z. Elektrochem. 63 (1959) 722
28. S. G. Bogdanov; Z. Nauch. i Prikl. fotogr. Kinemato. 9 (1964) 461
29. S. G. Bogdanov; Akad. Nauk SSR Otd. Khim. Nauk. 13 (1968) 62
30. M. Březina, W. Jaenicke, H. Raithel; Angew. Chem. 81 (1969) 293
31. W. Jaenicke, H. Raithel, M. Březina, Phot. Sci. Eng. 15 (1971) 230
32. D. Ilkovic; J. chim. physique, 35 (1938) 129
33. R. Břdicka; Z. Elektrochem. 48 (1942) 278
34. K. Veseley, R. Břdicka; Coll. Czech. Chem. Commun. 12 (1947) 313
35. V. G. Levich; Acta Physicochim. U. R. SS. 17 (1942) 257
Zh. Fiz. Khim. 18 (1944) 335
36. D. P. Gregory, A. C. Riddiford; J. Chem. Soc. 1956, 3756
37. W. F. Cochran; Proc. Cambridge Phil. Soc. 30, (1934) 365
38. A. N. Frumkin; L. N. Nekrasov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 126 (1959) 115

39. D.T. Napp, S. Bruckenstein; Anal. Chem. 40 (1968) 1036
40. W.J. Albery, S. Bruckenstein; Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 1946, 2584
41. S. Bruckenstein, G.A. Feldmann; J. Electroanal. Chem. 9 (1965) 395
42. Sevčík; Collect. Czech. Chem. Commun. 13 (1948) 349
43. J.E.B. Randles; Trans. Faraday Soc. 44 (1948) 327
44. H. Matsuda, J. Ayabe; Z. Elektrochem. 59 (1955) 494
45. R.S. NicholSEN, I.Shain; Anal. Chem. 36 (1964) 706
46. R.S. NicholSEN, I.Shain; Anal. Chem. 37 (1965) 178, 190
47. S.Horrobin, D.W. Ramsay, L.F.A. Mason; J. Phot. Sci. 11 (1963) 145
48. R.G. Willis, R.B. Pontius; Phot. Sci. Eng. 14 (1970) 149
49. A. Castellán, L. Griggio, E. Vianello, Atti Accad. Nazl. Lincei Rend. 39 (1965) 510
50. A. Castellán, F. Masetti, K. Mazzucato, E. Vianello; J. Photogr. Sci. 14 (1966) 164
51. K. Honda, M. Katsuyama, S. Kikichi; Bull. Soc. Sci. Japan 10 (1960) 13
52. W.-D. Vogel; Dissertation Uni Erlangen-Nürnberg 1969
53. H. Lorenz; Dissertation Uni Erlangen-Nürnberg 1969
54. A. Frumkin, G. Teodoradse; Z. Elektrochem. 62 (1958) 251
55. F.G. Will, C.A. Knorr, Z. Elektrochem. 64 (1960) 258
56. J.K. Lee, Ph. D. Thesis, Princeton Univ., Princeton N.J. 1955
57. F.G. Will, C.A. Knorr, Z. Elektrochem. 64 (1960) 270
58. W.M. Latimer, Oxidation Potentials, Prentice Hall, Inc. N.Y. 1952
59. F. Bauman, I. Shain, Anal. Chem. 29 (1957) 303
60. G.L. Kljanina, A.I. Slygin, Z. Fiz. Khim. 36 (1962) 1310
61. F. Strafelda, J. Krofta, Collect. Czech. Chem. Commun. 36 (1971) 1634

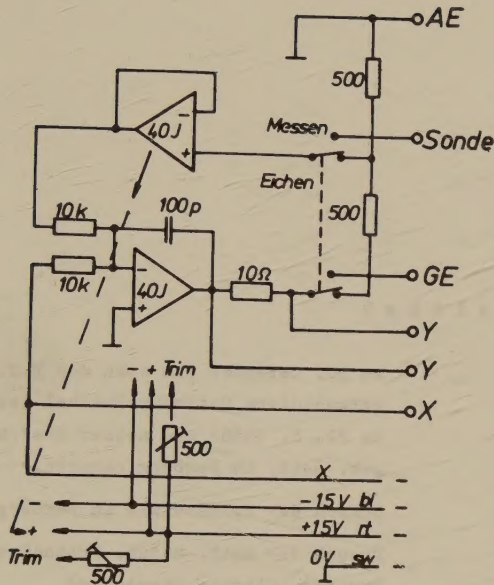
62. J. Heyrovsky-J. Kuta, *Grundl. d. Polarographie*, Akademie Verl. Berlin 1965
63. F.C. Anson, F.A. Schultz, *Anal. Chem.* 35 (1963) 1114
64. S.G. Maironovskii, L.D. Klynkina, A.N. Frumkin, *Doklady Akad. Nank. SSSR* 141 (1961) 147
65. N.A. Balaschova, *Elektrochim. Acta* 7 (1962) 559
66. K. Schwabe, *Elektrochim. Acta* 6 (1962) 223
67. S. Glasstone, A. Hickling; *J. Chem. Soc.* 1923, 829
68. I.M. Kolthoff, N. Tanaka, *Anal. Chem.* 26 (1954) 632
69. M. Breiter, *J. Elektrochem. Soc.* 109 (1962) 425
70. F.C. Anson, *J. Elektrochem. Soc.* 110 (1963) 436
71. D.F. Untereker, S. Eruckenstein, *Anal. Chem.* 44 (1972) 1009
72. J. Koutecky, J. Koryta; *Collect. Czech. Chem. Commun.* 20 (1954) 845
73. J. Koryta, J. Koutecky; *Collect. Czech. Chem. Commun.* 20 (1955) 423
74. J. Ulstrup; *Elektrochim. Acta* 13 (1968) 1717
75. K. Holub; *J. Electroanal. Chem.* 30 (1971) 71
76. W.E. Lee, D.W. Miller; *Phot. Sci. Eng.* 10 (1966) 192
77. C.J. Battaglia, W.E. Lee, D.W. Miller, E.S. Allen, W.J. Glover; *Phot. Sci. Eng.* 14 (1970) 397
78. L. Michaelis; *Oxidations-Reduktions-Potentiale*; Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1933 *J. Physic. Chem.* 54 (1950) 1
79. L. Michaelis; *J. Physic. Chem.* 54 (1950) 1
80. Z. Galus, R.N. Adams; *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 866
81. B. Venkataraman, G.K. Fraenkel; *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2707
82. G. Czerlinski, M. Eigen; *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 63 (1959) 652
M. Eigen, K. Tamm; *ibid.* 66 (1962) 93
83. H. Diebler, M. Eigen, P. Matthies; *Z. Elektrochem.* 65 (1961) 634

84. R. Brdicka; Z. Elektrochem. 47 (1941) 314
85. H. Raithel; Staatsexamensarbeit Uni Erlg.-Nbg. 1969
86. C.A. Bishop, L.K.J. Tong; J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965) 501
87. Hartridge, Roughton; Proc. Roy. Soc. A 104 (1923) 376
88. V.G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall. Eglewood Cliffs, New Jersey 1962
89. P.A. Malachuk, L.S. Marcoux, R.N. Adams; J. Phys. Chem. 70 (1966) 4068
90. S. Karp; J. Phys. Chem. 72 (1966) 1082
91. S. Karp, L. Meites; J. Elektroanal. Chem. 17 (1968) 253
92. D.F. Untereker, S. Bruckenstein; Anal. Chem. 44 (1972) 1009
93. R.S. Nicholson, J.M. Wilson, M.L. Olmstead; Anal. Chem. 38 (1966) 542
94. L.K.J. Tong, K. Liang, W.R. Ruby; J. Elektroanal. Chem. 13 (1967) 245
95. Layloff, T. Miller, R.N. Adams, H. Föh, A. Horsfield, W. Procter; Nature, 205, 382 (1965)
96. L. Endom, H.G. Hertz, B. Thül, M.D. Zeidler; Ber. Bunsenges: phys. Chem. 71 (1967) 1008
97. G. I. P. Levenson; ICPS Dresden 1974
98. J. Q. Umberger; Phot. Sci. Eng. 3 (1959) 18
99. K. H. Heckner, D. Möller; Z. Chem. 10 (1970) 477

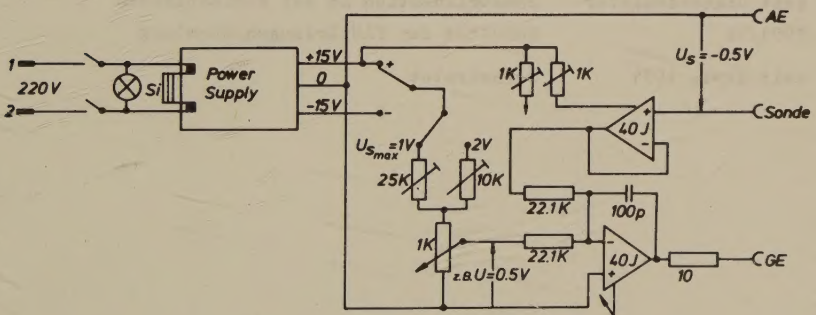
Anhang



Baustein 1: Dreieckspannungsgenerator



Baustein 2: Potentiostat (Scheibenelektrode)



Baustein 3: Netzteil, Potentiometer und Potentiostat.
Zusammen mit Baustein 1 und 2 für Messungen an
der Ring-Scheibenelektrode.

Lebenslauf

Hans Jürgen Raithel

1946	am 30. Dezember als Sohn des B.B.-Oberwerkmeisters Matthäus Raithel (verstorben am 22. 8. 1966) und seiner Ehefrau Anna, geb. Reif, in Bamberg geboren.
1953 - 1957	Besuch der Volksschule in Bamberg
1957 - 1966	Besuch des math.-natur. Gymnasiums in Bamberg (Clavius-Gymnasium)
1966 - 1971	Studium der Fächer Chemie und Biologie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Juni 1971	Staatsexamen für das Lehramt an Gymnasien
seit Sommer 1971	Anfertigung einer Dissertation
seit Wintersemester 1971/72	Immatrikulation in der medizinischen Fakultät der FAU Erlangen-Nürnberg
seit Sept. 1971	verheiratet

Druck HOGL ERLANGEN